

# Cours de Chimie Générale

Elèves Ingénieur PAGORA-1ere année

Nathalie Marlin, MCF

Bureau B130

Équipe de Recherche BIOCHIP / LGP2

**Nathalie.Marlin@pagora.grenoble-inp.fr**

# Déroulement de l'enseignement

- ❖ 6 séances de cours, soit 9 h. Travail personnel sur le **polycope obligatoire**
- ❖ 6 séances de TD en groupes, soit 9h. Travail personnel **avant la séance de correction obligatoire**
- ❖ Thèmes abordés:
  - Propriétés des éléments
  - Solutions aqueuses
  - Structure électronique des molécules
  - Chimie organique

**La présence est obligatoire**

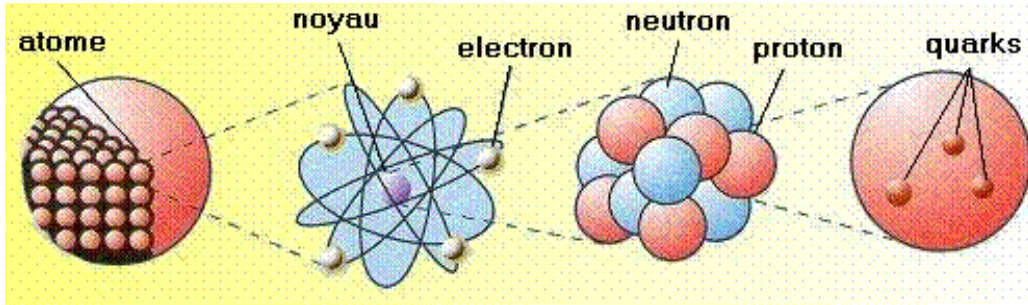
- Notions de structures électroniques
- Configurations électroniques des atomes
- Tableau périodique

# CHAPITRE I : STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES ÉLÉMENTS

# Structure et propriétés des éléments

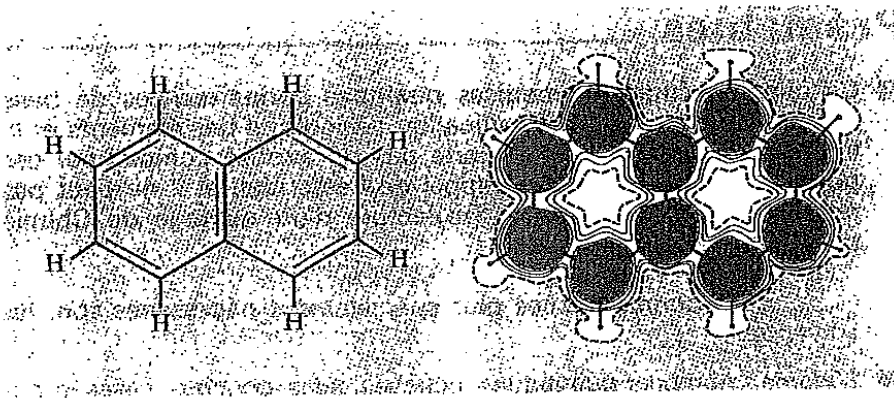
## I. Rappels :

### I.1. Notion de structure électronique

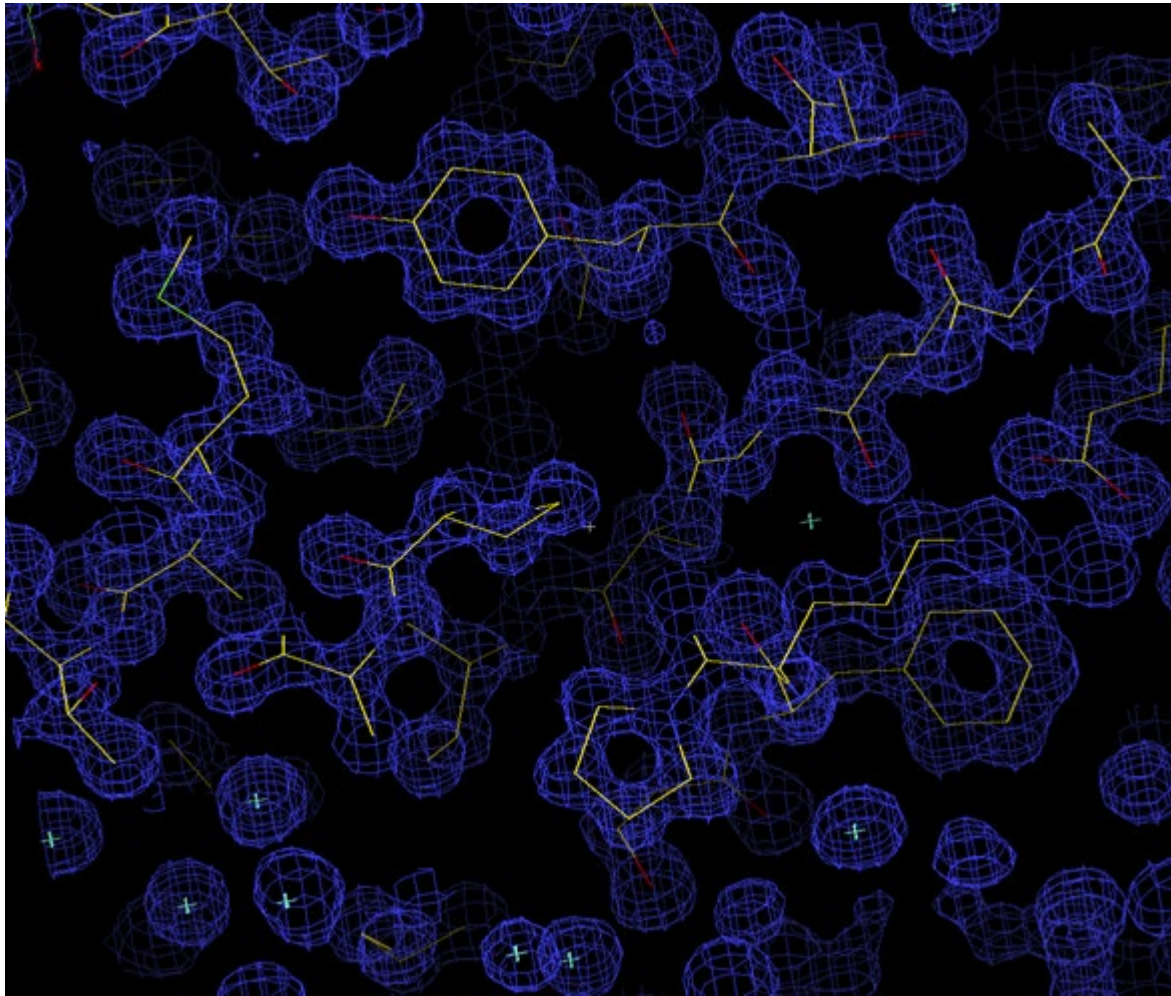


Les noyaux sont lourds et occupent des positions relatives fixes les unes par rapport aux autres ce qui constitue le squelette de la molécule. Les électrons sont légers et très mobiles, ils constituent le **nuage électronique** qui entoure le squelette.

Au sein de la molécule, la distribution interne des électrons comporte des zones de raréfaction et des zones de densification du nuage électronique. En d'autres termes, il peut exister des sites où localement la neutralité électronique n'est pas assurée.



Naphtalène (issu de goudron, utilisé comme insecticide)



**CARTE ÉLECTRONIQUE, DENSITÉ ÉLECTRONIQUE**

# Structure et propriétés des éléments

## I.2. Les 4 nombres quantiques de l'électron

Un électron est délocalisé comme une onde et on ne peut parler que de la probabilité de le trouver en un point. Cette délocalisation est signifiée par les **fonctions d'onde  $\Psi$** , solution de l'équation de Schrödinger qui donne les coordonnées de l'électron dans l'espace.

**Définition** : on appelle Orbitale Atomique (OA) les fonctions d'onde des électrons de l'atome. Elles décrivent les régions de l'espace dans lesquelles la probabilité de trouver un électron est très grande.

Seules certaines OA ont un sens physique. Elles correspondent à des valeurs très précises de l'énergie : C'est la quantification de l'énergie de l'électron.

# Structure et propriétés des éléments

Chaque OA (ou fonction  $\Psi$ ) est caractérisée par 3 nombres quantiques :  $n$ ,  $l$  et  $m_l$ . A tout triplet ( $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ) correspond donc une fonction d'onde propre  $\Psi_{n,l,m_l}$ , d'énergie propre :

$$\boxed{E_n = \frac{-13,60 \times Z^2}{n^2}} \text{ en eV ou } \boxed{E_n = \frac{-1312 \times Z^2}{n^2}} \text{ en kJ/mol}$$

avec  $Z$  le n° atomique = nombre d'électrons de l'atome  
 (1eV=96,5 kJ/mol)

# Structure et propriétés des éléments

- ❖  **$n = \text{nombre quantique principal}$ .** Il détermine l'énergie d'un électron dans un atome,  $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$ . On appelle « couche », l'ensemble des OA qui possèdent la même valeur de  $n$ . Plus  $n$  est élevé, plus l'électron est éloigné du noyau
- ❖  **$l = \text{nombre quantique secondaire ou azimutal}$ .** Il sert à quantifier le moment cinétique de l'électron. Il désigne les « sous-couches » d'une couche  $n$ . Il prend toutes les valeurs entières entre 0 et  $n-1$ .

$$0 \leq l \leq n-1$$

| $l$         | 0 | 1 | 2 | 3 |
|-------------|---|---|---|---|
| Sous couche | s | p | d | f |

Les sous-couches diffèrent par la vitesse à laquelle l'électron tourne autour du noyau.



# Structure et propriétés des éléments

❖  **$ml = \text{nombre quantique magnétique}$** . Il quantifie la projection du vecteur moment cinétique de l'électron suivant un axe privilégié, par exemple la direction d'un champs magnétique extérieur.  $ml$  prend les valeurs entières entre  $-l$  et  $+l$ .

$$-l \leq ml \leq +l$$

❖ **Il existe un 4<sup>ème</sup> nombre quantique,  $s$  qui est le nombre de spin** car l'électron tourne aussi sur lui-même.  $S$  prend les valeurs  $+1/2$  et  $-1/2$ . ( $\uparrow \downarrow$ ).

## NOMBRES QUANTIQUES

| Nom                | symbole | valeurs             | signification                                                                |
|--------------------|---------|---------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| Principal          | $n$     | 1, 2, ...           | Désigne les couches<br>Détermine les niveaux d'énergie                       |
| Azimutal           | $l$     | 0, 1, ..., $n-1$    | Désigne les sous-couches<br>$l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$<br>s, p, d, f, g, ... |
| Magnétique         | $m_l$   | $l, l-1, \dots, -l$ | Désigne les orbitales d'une sous-couche                                      |
| Magnétique de spin | $m_s$   | $+ 1/2, - 1/2$      | Désigne l'état de spin                                                       |

# Application

Quel est le nombre d'Orbitale Atomique (OA) ayant le même nombre quantique principal  $n=4$  ?

# Application

Quel est le nombre d'Orbitale Atomique (OA) ayant le même nombre quantique principal  $n=4$  ?

$n=4$  or  $0 \leq l \leq n-1$  donc  $l=0, 1, 2,$  et  $3$

- pour  $l=0$  comme  $-l \leq m_l \leq +l$ ,  $m_l=0$  donc 1OA qui s'appelle 4s
- pour  $l=1$  comme  $-l \leq m_l \leq +l$ ,  $m_l=-1, 0$  et  $+1$  donc 3OA qui s'appelle 4p
- pour  $l=2$  comme  $-l \leq m_l \leq +l$ ,  $m_l=-2, -1, 0, 1$  et  $2$  donc 5OA qui s'appelle 4d
- pour  $l=3$  comme  $-l \leq m_l \leq +l$ ,  $m_l=-3, -2, -1, 0, 1, 2$  et  $3$  donc 7OA qui s'appelle 4f

Il y a donc pour  $n=4$ , 16 valeurs possibles pour les triplets  $n, l, m_l$

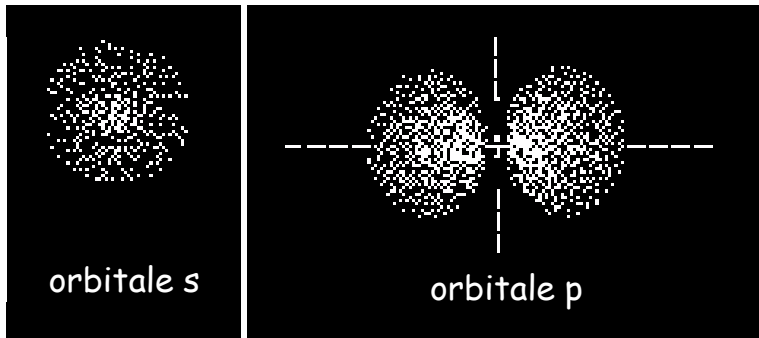
## ORBITALES DES 4 PREMIÈRES COUCHES

| Couche (n) | Sous-couche (l) | Type d'orbitale | Nombre d'orbitales |
|------------|-----------------|-----------------|--------------------|
| 1          | 0               | 1s              | 1                  |
| 2          | 0               | 2s              | 1                  |
|            | 1               | 2p              | 3                  |
| 3          | 0               | 3s              | 1                  |
|            | 1               | 3p              | 3                  |
|            | 2               | 3d              | 5                  |
| 4          | 0               | 4s              | 1                  |
|            | 1               | 4p              | 3                  |
|            | 2               | 4d              | 5                  |
|            | 3               | 4f              | 7                  |

# Structure et propriétés des éléments

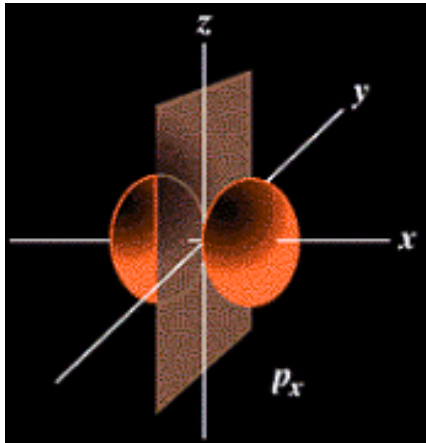
## I.3. Surfaces frontières

On peut représenter les OA comme des enveloppes de la région où l'électron peut être localisé. Ces enveloppes sont les **surfaces frontières**.

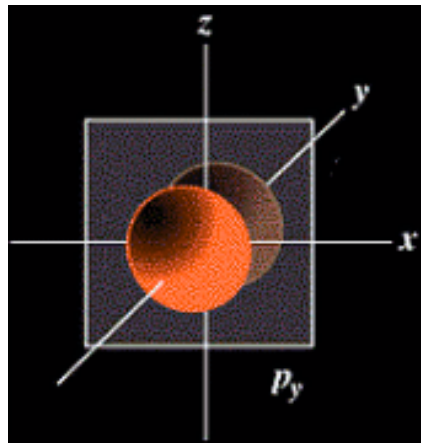


L'orbitale **s** est sphérique ( $l = 0$ ),  
 L'orbitale **p** ( $l = 1$ ) est formée de  
 2 lobes centrés sur un axe  
 commun.

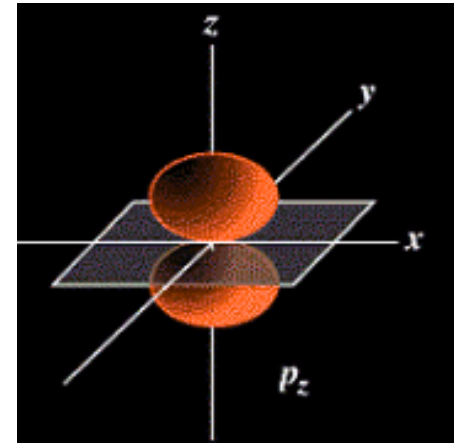
# Structure et propriétés des éléments



orbitale  $p_x$



orbitale  $p_y$



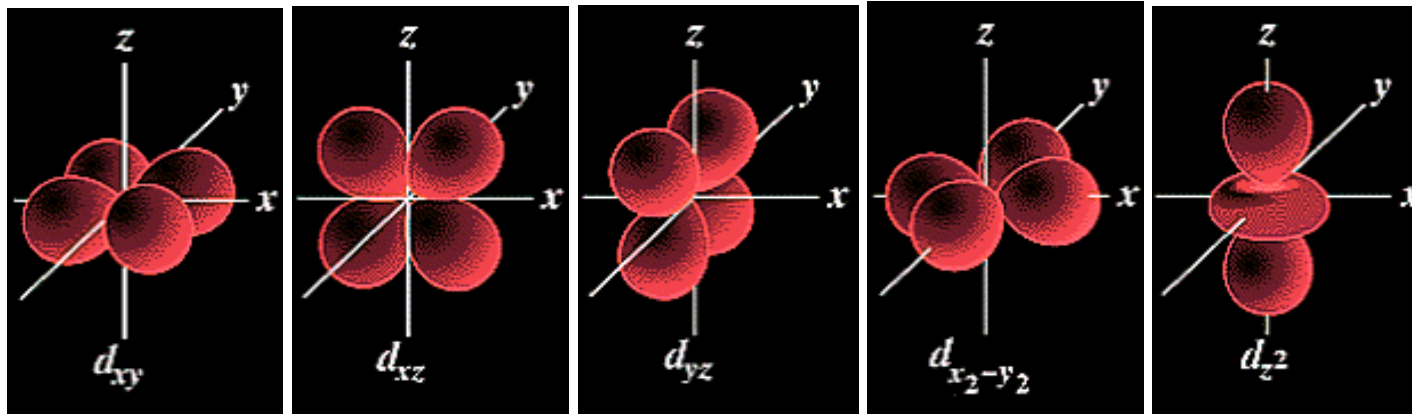
orbitale  $p_z$

Il y a 3 orbitales  $p$  ( $m = -1, 0, +1$ ),  $p_x$  suivant l'axe des  $x$ ,  $p_y$  suivant l'axe des  $y$  et  $p_z$  suivant l'axe des  $z$ ,

# Structure et propriétés des éléments

La forme des orbitales  $d$  ( $l = 2$ ) est plus compliquée et il y a 5 OA  $d$  ( $m = -2, -1, 0, 1, 2$ ):

- Trois orbitales  $d$  comportent 4 lobes qui se développent dans les plans bissecteurs des quadrants : ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ).
- Les deux autres orbitales  $d$  sont centrées sur les axes
  - $d_{x^2-y^2}$  suivant les axes  $x$  et  $y$ ,
  - $d_{z^2}$  a 2 lobes centrés sur l'axe  $z$  et possède un petit volume torique dans le plan  $xOy$ .



orbitale  $d_{xy}$

orbitale  $d_{xz}$

orbitale  $d_{yz}$

orbitale  $d_{x^2-y^2}$

orbitale  $d_{z^2}$



# Structure et propriétés des éléments

## I.4. Configuration électronique des atomes dans leur état fondamental

Comment se répartissent les électrons dans les différentes OA d'un atome ? Réponse : suivant un ordre d'énergie croissante.

Pour un atome polyélectronique les valeurs propres de l'énergie, solutions de l'équation de Schrödinger, dépendent des deux nombres quantiques  $n$  et  $l$ . Elles sont notées  **$E_{n,l}$** .

❖ En règle générale (jusqu'à  $Z=18$ ),

- à  $n$  constant (ex :  $n=3$ ),  $E_{n,l}$  est d'autant plus élevée que  $l$  est grand donc  $E_{3s} (l=0) < E_{3p} (l=1) < E_{3d} (l=2)$
- à  $l$  constant (ex :  $l=0$ ),  $E_{n,l}$  est d'autant plus élevée que  $n$  est grand donc  $E_{1s} < E_{2s} < E_{3s}$

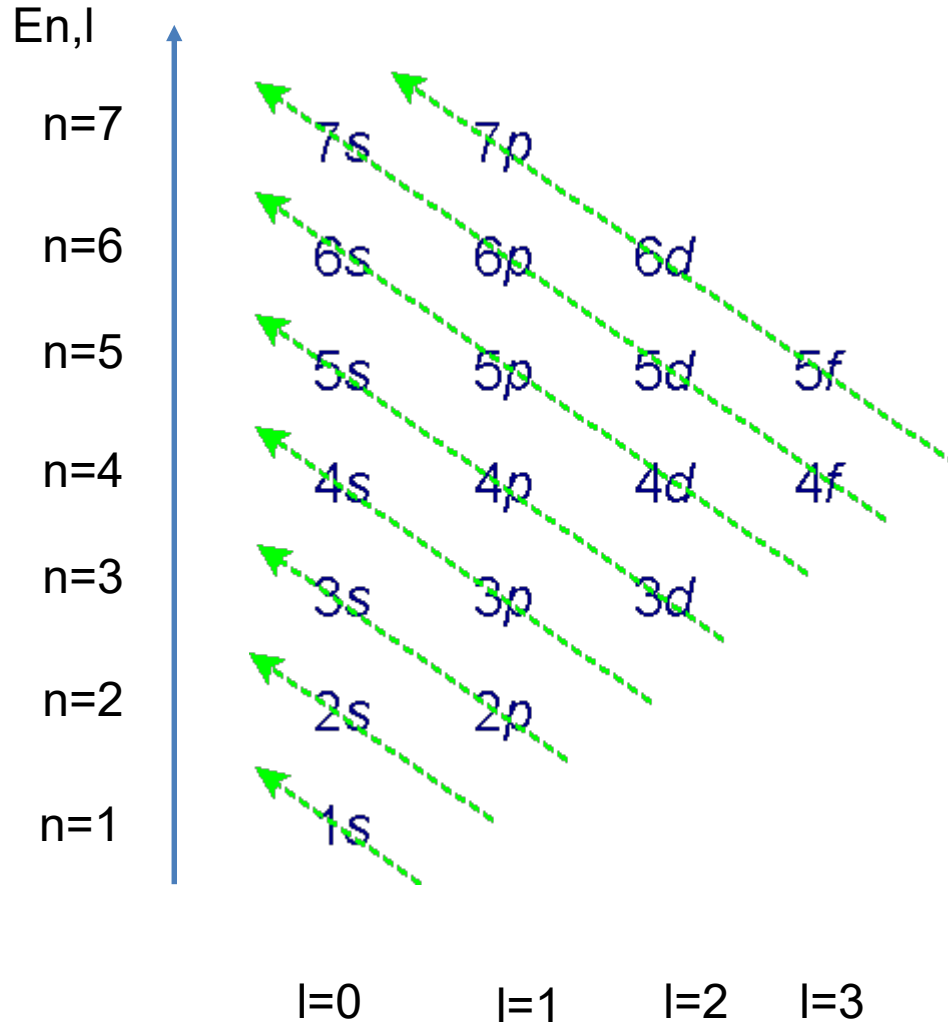
# Structure et propriétés des éléments

## *1.4.1. Règle de Klechkowsky*

Les sous couches et les couches d'un atome polyélectronique sont occupées par les électrons par ordre croissant de l'énergie : les électrons occupent d'abord **les niveaux de plus basses énergie**.

En fait les OA se remplissent à  $(n+l)$  croissant. Si 2 OA ont le même  $(n+l)$ , c'est l'OA de nombre  $n$  le plus faible qui se remplit la première.

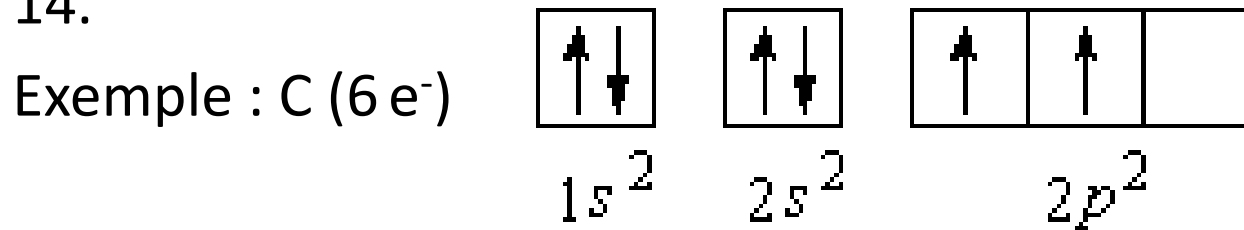
## Disposition des OA mettant en évidence l'ordre de remplissage



# Structure et propriétés des éléments

## 1.4.2. Règle de Hund

Dans une sous-couche comportant plusieurs OA de même énergie, les électrons occupent le maximum d'OA avant de s'apparier. Une OA s peut contenir au maximum 2 électrons alors que les OA p d ou f peuvent en contenir respectivement 6, 10 et 14.



## 1.4.3. Principe d'exclusion de Pauli

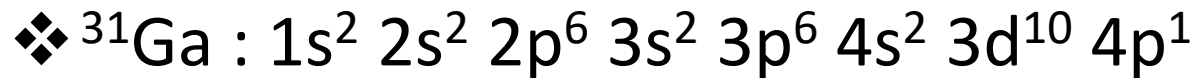
Une OA ne peut être occupée par plus de deux électrons et si elles sont occupées par ces deux électrons, les spins des deux électrons sont de **signe contraire**, les électrons sont dits **appariés** ( $\uparrow\downarrow$ ).

# Application

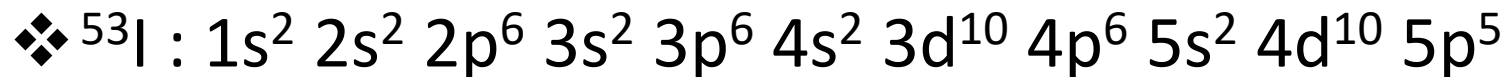
Déterminer la configuration dans l'état fondamental des atomes de Ga ( $Z=31$ ) et de I ( $Z=53$ ). Préciser la structure de la couche  $n$  maximal et le nombre d'électrons célibataires.

# Application

Déterminer la configuration dans l'état fondamental des atomes de Ga ( $Z=31$ ) et de I ( $Z= 53$ ). Préciser la structure de la couche  $n$  maximal et le nombre d'électrons célibataires.



$n \text{ max}=4, 4s^2 4p^1, 1 \text{ e- célibataire}$



$n \text{ max}=5, 5s^2 5p^5, 1 \text{ e- célibataire}$

# Structure et propriétés des éléments

## 1.4.4. Energie des OA : règles de Slater

### 1.4.4.1. Coefficient d'écran, calcul de la charge efficace $Z^*$

Un électron n'est pas attiré par les  $Z$  protons du noyau mais par  $Z - \sigma_i$  protons, les électrons de sa propre couche et des couches inférieures faisant **écran électronique**.

$$Z^* = Z - \sigma_i = Z - \sum_j \sigma_{ij}$$

Pour déterminer  $\sigma_i$ , on opère selon les règles de Slater :

- Les OA sont séparées en plusieurs groupes :

/ 1s / 2s 2p / 3s 3p / 3d / 4s 4p / 4d / 4f / 5s 5p /....

# Structure et propriétés des éléments

- Le coefficient  $\sigma_i$  relatif à l'électron  $i$  est égal à la somme des coefficients  $\sigma_{ij}$  dus à tous les électrons autres que  $i$ . Ce calcul s'effectue grâce aux règles suivantes :



# Structure et propriétés des éléments

- Pour 1 électron occupant une OA 1s, le coefficient d'écran dû à l'autre électron est égal à 0,3
- Pour 1 électron occupant une OA ns ou np, le coefficient d'écran dû à un autre électron d'une OA n' vaut :
  - $\sigma_{ij} = 1$  si  $n' < n-1$
  - $\sigma_{ij} = 0,85$  si  $n' = n-1$
  - $\sigma_{ij} = 0,35$  si  $n' = n$
  - $\sigma_{ij} = 0$  si  $n' > n$
- Pour 1 électron occupant une OA nd ou nf, le coefficient d'écran vaut 0,35 pour un électron du même groupe et 1 pour tous les autres

# Application

Calcul des charges efficaces ressenties par les électrons  
du soufre S ( $Z=16$ )

# Application

Calcul des charges efficaces ressenties par les électrons du soufre S ( $Z=16$ )

$^{16}\text{S}$  : /  $1s^2$  /  $2s^2 2p^6$  /  $3s^2 3p^4$  / séparation des OA en plusieurs groupes : il y a donc 3 coefficients d'écran différents.

Calcul de  $\sigma_1$  : 1 électron  $1s$  qui ne subit l'effet d'écran que de l'autre électron  $1s$  donc  $\sigma_1=1 \times 0,30=0,30$

Calcul de  $\sigma_2$  : 1 électron  $2s$  ou  $2p$  subit l'effet d'écran des 2 électrons  $1s$  et des 7 électrons de son groupe  $\sigma_2=2 \times 0,85 + 7 \times 0,35=4,15$

Calcul de  $\sigma_3$  : 1 électron  $3s$  ou  $3p$  subit l'effet d'écran des 2 électrons  $1s$ , des 8 électrons  $2s$  et  $2p$  et des 5 autres électrons de son groupe  $\sigma_3=2 \times 1 + 8 \times 0,85 + 5 \times 0,35=10,55$

Donc les charges efficaces du noyau agissant sur les électrons sont :

$Z^*_{1s}=16-0,30 = 15,7$  ;  $Z^*_{2s2p}=16-4,15 = 11,85$  ;  $Z^*_{3s3p}=16-10,55 = 5,45$

# Structure et propriétés des éléments

## 1.4.4.2. Energie de l'électron et de l'atome

Dans l'approximation de Slater, l'énergie  $E$  d'un atome est égale à la somme des énergies  $E_i$  des électrons des différents groupes.

$$E = \sum_{i=1}^m n_i E_i \quad \text{en eV}$$

L'énergie  $E_i$  de l'électron d'un groupe d'électrons de nombre quantique principal  $n$  est égale à :

$$E_i = \frac{-13,6}{n^2} Z_i^2 \quad \text{en eV}$$

Pour atténuer les différences entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées, il est préférable d'utiliser la relation :

$$E_i = \frac{-13,6}{n^{*2}} Z_i^2 \quad \text{en eV avec :}$$

| n  | 1 | 2 | 3 | 4   | 5   | 6   |
|----|---|---|---|-----|-----|-----|
| n* | 1 | 2 | 3 | 3,7 | 4,0 | 4,2 |

# Application

Calculez les énergies de l'atome de lithium Li ( $Z=3$ ) et de l'ion  $\text{Li}^+$ . En déduire l'énergie d'ionisation du lithium correspondant à la réaction :



# Application

Calcul les énergies de l'atome de lithium Li (Z=3) et de l'ion Li<sup>+</sup>. En déduire l'énergie d'ionisation du lithium correspondant à la réaction : Li(g) → Li<sup>+</sup>(g) + e<sup>-</sup>

$$\begin{aligned}
 {}_3\text{Li} : 1s^2 / 2s^1 / & \quad \sigma_1 = 1 \times 0,3 = 0,3 & \quad Z_{1s^*} = Z - \sigma_1 = 3 - 0,3 = 2,7 \\
 & \quad \sigma_2 = 2 \times 0,85 = 1,7 & \quad Z_{2s^*} = Z - \sigma_2 = 3 - 1,7 = 1,3 \\
 E(\text{Li}) = 2 \times E_1 + 1 \times E_2 = 2 \times \left( \frac{-13,6}{1^2} \times 2,7^2 \right) + 1 \times \left( \frac{-13,6}{2^2} \times 1,3^2 \right) & = - 204 \text{ eV}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 {}_3\text{Li}^+ : 1s^2 \\
 E(\text{Li}^+) = 2 \times E_1 = 2 \times \left( \frac{-13,6}{1^2} \times 2,7^2 \right) & = - 198,3 \text{ eV}
 \end{aligned}$$

$$E.I. = E(\text{Li}^+) - E(\text{Li}) = + 5,7 \text{ eV}$$

# Structure et propriétés des éléments

## 1.5. Rayon atomique de l'atome

Le rayon atomique est la distance pour laquelle la probabilité de présence des électrons externes est maximale.

On peut assimiler en première approximation le rayon de l'OA la plus externe au rayon atomique puisqu'il représente la distance la plus probable pour les électrons les plus externes.

$$Ra = \frac{n^2}{Z * \text{externe}} a_0$$

avec  $a_0 = 53 \text{ pm}$  (rayon de Bohr) ( $10^{-12} \text{ m}$ )

et  $n =$  nombre quantique principal le plus grand (ou de l'OA la plus externe)

# Application

Calculer le rayon atomique du néon Ne et du sodium Na.



# Application

Calculer le rayon atomique du néon Ne et du sodium Na.

$$^{10}\text{Ne} : 1s^2 / 2s^2 2p^6 / \sigma_2 = 2 \times 0,85 + 7 \times 0,35 = 4,15$$

$$Z_{2s2p \text{ externe}}^* = Z - \sigma_2 = 10 - 4,15 = 5,85$$

$$Ra = \frac{2^2}{5,85} \times 53 = 36 \text{ pm}$$

$$^{11}\text{Na} : 1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^1$$

$$\sigma_3 = 2 \times 1 + 8 \times 0,85 = 8,8$$

$$Z_{3s \text{ externe}}^* = Z - \sigma_3 = 11 - 8,8 = 2,2$$

$$Ra = \frac{3^2}{2,2} \times 53 = 217 \text{ pm}$$

# Structure et propriétés des éléments

## I.6. Electrons externes et électrons internes

On distingue :

- Les électrons internes, appelés aussi **électrons de cœur**. Ils sont fortement liés électrostatiquement au noyau
- Les électrons externes, appelés aussi **électrons de valence**. Ce sont les électrons échangés ou partagés lors des liaisons chimiques. Les propriétés de l'atome dépendent de l'énergie des OA de ces électrons.

# Structure et propriétés des éléments

## II. Tableau périodique des éléments

### II.1. Analyse

La classification périodique des éléments se présente sous la forme d'un tableau à **18 colonnes ou groupes** et à **7 lignes ou périodes**.

Tous les éléments d'une même colonne possèdent une structure électronique externe identique. Ainsi on peut distinguer :

- Les métaux alcalins en  $nS^1$  de Li ( $2S^1$ ) à Fr ( $7S^1$ ) (Francium)
- Les métaux alcalino-terreux en  $nS^2$  de Be ( $2S^2$ ) à Ra ( $7S^2$ ) (Radium)
- Les halogènes en  $nS^2np^5$  de F ( $2S^22p^5$ ) à At( $6S^26p^5$ ) (Astate)
- Les gaz rares en  $nS^2np^6$  de Ne ( $2S^22p^6$ ) à Rn( $6S^26p^6$ ) (Radon), sauf He


# TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

| 1                    | 2                     | 3                    | 4                          | 5                        | 6                       | 7                      | 8                     | 9                       | 10                     | 11                      | 12                      | 13                        | 14                    | 15                       | 16                    | 17                       | 18                  |
|----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------------|--------------------------|-------------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|---------------------|
| 1<br>H<br>Hydrogène  |                       |                      |                            |                          |                         |                        |                       |                         |                        |                         |                         |                           |                       |                          |                       |                          | 2<br>He<br>Hélium   |
| 3<br>Li<br>Lithium   | 4<br>Be<br>Béryllium  |                      |                            |                          |                         |                        |                       |                         |                        |                         |                         | 5<br>B<br>Bore            | 6<br>C<br>Carbone     | 7<br>N<br>Azote          | 8<br>O<br>Oxygène     | 9<br>F<br>Fluor          | 10<br>Ne<br>Néon    |
| 11<br>Na<br>Sodium   | 12<br>Mg<br>Magnésium |                      |                            |                          |                         |                        |                       |                         |                        |                         |                         | 13<br>Al<br>Aluminium     | 14<br>Si<br>Silicium  | 15<br>P<br>Phosphore     | 16<br>S<br>Soufre     | 17<br>Cl<br>Chlore       | 18<br>Ar<br>Argon   |
| 19<br>K<br>Potassium | 20<br>Ca<br>Calcium   | 21<br>Sc<br>Scandium | 22<br>Ti<br>Titane         | 23<br>V<br>Vanadium      | 24<br>Cr<br>Chrome      | 25<br>Mn<br>Manganèse  | 26<br>Fe<br>Fer       | 27<br>Co<br>Cobalt      | 28<br>Ni<br>Nickel     | 29<br>Cu<br>Cuivre      | 30<br>Zn<br>Zinc        | 31<br>Ga<br>Gallium       | 32<br>Ge<br>Germanium | 33<br>As<br>Arsenic      | 34<br>Se<br>Sélénium  | 35<br>Br<br>Brome        | 36<br>Kr<br>Krypton |
| 37<br>Rb<br>Rubidium | 38<br>Sr<br>Strontium | 39<br>Y<br>Yttrium   | 40<br>Zr<br>Zirconium      | 41<br>Nb<br>Niobium      | 42<br>Mo<br>Molybdène   | 43<br>Tc<br>Technétium | 44<br>Ru<br>Ruthénium | 45<br>Rh<br>Rhodium     | 46<br>Pd<br>Palladium  | 47<br>Ag<br>Argent      | 48<br>Cd<br>Cadmium     | 49<br>In<br>Indium        | 50<br>Sn<br>Étain     | 51<br>Sb<br>Antimoine    | 52<br>Te<br>Tellure   | 53<br>I<br>Iode          | 54<br>Xe<br>Xénon   |
| 55<br>Cs<br>Césium   | 56<br>Ba<br>Baryum    | 57<br>La<br>Lanthane | 72<br>Hf<br>Hafnium        | 73<br>Ta<br>Tantalum     | 74<br>W<br>Tungstène    | 75<br>Re<br>Rénium     | 76<br>Os<br>Osmium    | 77<br>Ir<br>Iridium     | 78<br>Pt<br>Platine    | 79<br>Au<br>Or          | 80<br>Hg<br>Mercure     | 81<br>Tl<br>Thallium      | 82<br>Pb<br>Plomb     | 83<br>Bi<br>Bismuth      | 84<br>Po<br>Polonium  | 85<br>At<br>Astatine     | 86<br>Rn<br>Radon   |
| 87<br>Fr<br>Francium | 88<br>Ra<br>Radium    | 89<br>Ac<br>Actinium | 104<br>Rf<br>Rutherfordium | 105<br>Db<br>Dubnium     | 106<br>Sg<br>Seaborgium | 107<br>Bh<br>Bohrium   | 108<br>Hs<br>Hassium  | 109<br>Mt<br>Meitnerium | 110<br>Uun<br>Ununbium | 111<br>Uuu<br>Ununtrium | 112<br>Uub<br>Ununbium  | 114<br>Uuq<br>Ununquadium |                       | 116<br>Uuh<br>Ununhexium |                       | 118<br>Uuo<br>Ununoctium |                     |
|                      |                       |                      | 58<br>Ce<br>Cérium         | 59<br>Pr<br>Praseodyme   | 60<br>Nd<br>Néodyme     | 61<br>Pm<br>Prométhée  | 62<br>Sm<br>Samarium  | 63<br>Eu<br>Europium    | 64<br>Gd<br>Gadolinium | 65<br>Tb<br>Terbium     | 66<br>Dy<br>Dysprosium  | 67<br>Ho<br>Holmium       | 68<br>Er<br>Erbium    | 69<br>Tm<br>Thulium      | 70<br>Yb<br>Ytterbium | 71<br>Lu<br>Lutétium     |                     |
|                      |                       |                      | 90<br>Th<br>Thorium        | 91<br>Pa<br>Protactinium | 92<br>U<br>Uranium      | 93<br>Np<br>Neptunium  | 94<br>Pu<br>Plutonium | 95<br>Am<br>Americium   | 96<br>Cm<br>Curium     | 97<br>Bk<br>Berkélium   | 98<br>Cf<br>Californium | 99<br>Es<br>Einsteinium   | 100<br>Fm<br>Fermium  | 101<br>Md<br>Mendelevium | 102<br>No<br>Nébulium | 103<br>Lw<br>Lawrencium  |                     |

|                      |                                                   |
|----------------------|---------------------------------------------------|
| Numéro atomique → Z  | M → Masse molaire atomique (g.mol <sup>-1</sup> ) |
| Symbole atomique → X | Famille                                           |
| Nom                  |                                                   |



Dmitri Ivanovitch Mendeleïev (1834 - 1907) est un chimiste russe célèbre pour son tableau périodique des éléments. De 1869, il publia une première version de ce tableau périodique des éléments, et cela fut le début de sa renommée. Il était le premier à proposer un modèle qui permettait de prévoir les propriétés des éléments non encore découverts.

# Structure et propriétés des éléments

## II.2. Périodicité des propriétés atomiques

### *II.2. 1. Rayons atomiques et ioniques*

On peut estimer, grâce à la formule de Slater, le rayon atomique d'un atome isolé. Mais lorsque l'atome est lié à un autre atome, la distribution électronique externe est perturbée et le rayon modifié.

#### II.2.1.1 Rayon atomique des atomes métalliques ( $r_m$ )

Un cristal métallique peut être considéré comme un assemblage compact de sphères. Le rayon est donc égal à la moitié de la distance entre deux atomes voisins.

# Structure et propriétés des éléments

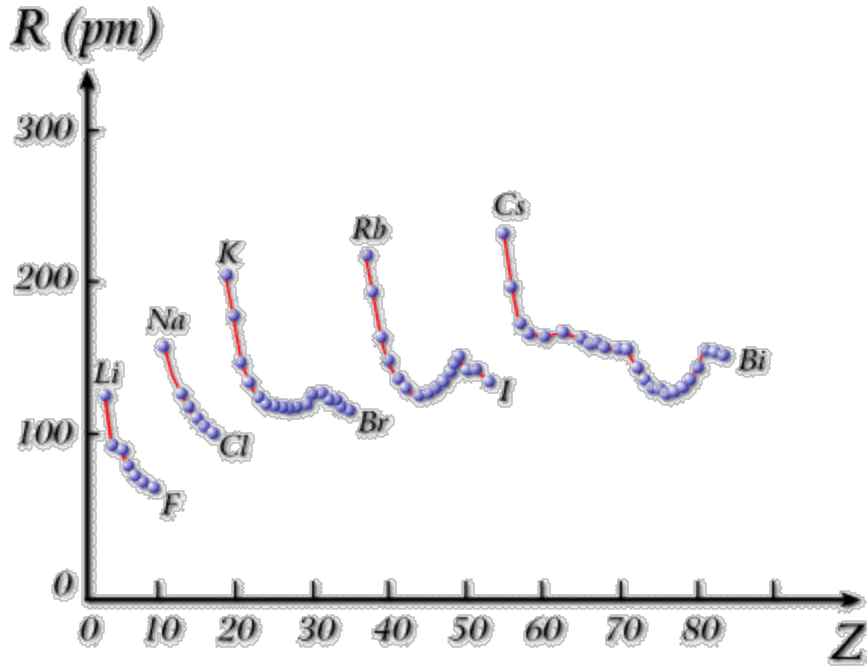
Dans une période (ligne),  $r_m$  décroît quand  $Z$  croît : l'addition d'un électron supplémentaire s ou p sur une sous couche insaturée change faiblement le coefficient d'écran donc  $Z^{\text{eff}}$  croît, l'attraction électrostatique est donc de plus en plus forte donc  $r_m$  décroît.

**$r_m$  décroît dans une période →**

Dans un groupe,  $r_m$  croît de haut en bas :  $Z$  croît mais on ajoute aussi de 8 à 18 électrons supplémentaires qui font écran en diminuant  $Z^{\text{eff}}$ .

**$r_m$  croît le long d'un groupe de haut en bas**

## Rayon atomique



## Rayon métallique en picomètres

|     |     |     |     |     |     |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Li  | Be  |     |     |     |     |
| 145 | 105 |     |     |     |     |
| Na  | Mg  | Al  |     |     |     |
| 180 | 150 | 125 |     |     |     |
| K   | Ca  | Ga  | Ge  |     |     |
| 220 | 180 | 130 | 125 |     |     |
| Rb  | Sr  | In  | Sn  | Sb  |     |
| 235 | 200 | 155 | 145 | 145 |     |
| Cs  | Ba  | Tl  | Pb  | Bi  | Po  |
| 266 | 215 | 190 | 180 | 160 | 190 |

# Structure et propriétés des éléments

## II.2.1.2 Rayon ionique

Dans un cristal ionique, la distance entre les centres de deux atomes voisins est la somme de leurs rayons ioniques.

Exemple : NaCl,  $d(\text{Na-Cl}) = r(\text{Na}^+) + r(\text{Cl}^-)$

- ❖ **Cas des anions** : les anions sont plus gros que l'atome correspondant  $r(\text{Cl}) = 99\text{pm}$ ,  $r(\text{Cl}^-) = 181\text{pm}$  car il y a plus d'électrons que dans l'atome donc la répulsion électronique augmente puisque  $Z$  est inchangée.
- ❖ **Cas des cations** : les cations sont plus petits que l'atome correspondant  $r(\text{Li}) = 155\text{pm}$ ,  $r(\text{Li}^+) = 68\text{pm}$  : on a arraché un électron à l'atome alors que  $Z$  reste inchangée. Les électrons sont donc plus retenus (moins de répulsion électronique) donc la taille de l'ion diminue.



# Structure et propriétés des éléments

## II.2. 2. Energie d'ionisation (EI)

**Définition** : on appelle énergie de première ionisation l'énergie minimale à fournir pour réaliser la réaction en phase gazeuse suivante :

$$X_g \rightarrow X_g^+ + e^-$$

on la note  $EI_1$  (énergie nécessaire pour arracher un électron)

- ❖ L'énergie de première ionisation **augmente dans une période de gauche à droite car Z augmente** : les électrons sont de plus en plus retenus par le noyau donc plus difficiles à arracher.
- ❖ L'énergie de première ionisation **diminue dans un groupe (colonne) de haut en bas**. L'électron arraché occupe une sous-couche de plus en plus distante du noyau donc il est moins lié au noyau même si Z augmente.

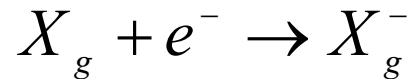
## Energies d'ionisation de quelques éléments en KJ/mole

|                   |                                    |                                    |                   |                   |                   |                   |                    |
|-------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
|                   |                                    | H<br>1310                          |                   |                   |                   |                   | He<br>2370<br>5250 |
| Li<br>519<br>7300 | Be<br>900<br>1760<br>1480<br>25000 | B<br>799<br>2420<br>3660           | C<br>1090<br>2350 | N<br>1400<br>2860 | O<br>1310<br>3390 | F<br>1680<br>3370 | Ne<br>2080<br>3950 |
| Na<br>494<br>4560 | Mg<br>736<br>1450<br>7740          | Al<br>577<br>1820<br>2740<br>11600 | Si<br>786         | P<br>1060         | S<br>1000         | Cr<br>1260        | Ar<br>1520         |
| K<br>418<br>3070  | Ca<br>590<br>1137<br>4940          | Ga<br>577                          | Ge<br>762         | As<br>966         | Se<br>941         | Br<br>1140        | Kr<br>1350         |
| Rb<br>402<br>2650 | Sr<br>548<br>1060<br>4120          | In<br>556                          | Sn<br>707         | Sb<br>833         | Te<br>870         | I<br>1010         | Xe<br>1170         |

# Structure et propriétés des éléments

## II.2. 3. Affinité électronique (AE)

**Définition** : l'affinité électronique traduit l'aptitude d'un atome à pouvoir capter un électron. Elle correspond à l'opposé de l'énergie mise en jeu lors du processus en phase gazeuse suivant :  $AE = -\Delta H_r$



- ❖ L'affinité électronique augmente le long d'une période de gauche à droite mais reste à peu près constante dans un groupe.
- ❖ Il faut retenir que l'AE est élevée pour les halogènes qui ont tendance à capter un e<sup>-</sup> pour se rapprocher de la structure du gaz rare qui les suit.
- ❖ Certains éléments ont une affinité nulle, les gaz rares ( $nS^2np^6$ ) et les alcalino terreux ( $s^2$ ) ainsi que l'azote ( $3S^23p^3$ )

## Affinité électronique des éléments en AE/eV

|                           |                         |  |                           |                          |                          |                          |                          |                          |                         |
|---------------------------|-------------------------|--|---------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|
| <b>H</b><br><b>0.754</b>  | 2                       |  | 11                        | 13                       | 14                       | 15                       | 16                       | 17                       | <b>He</b><br><b>0.0</b> |
| <b>Li</b><br><b>0.62</b>  | <b>Be</b><br><b>0.0</b> |  |                           | <b>B</b><br><b>0.28</b>  | <b>C</b><br><b>1.27</b>  | <b>N</b><br><b>0.0</b>   | <b>O</b><br><b>1.46</b>  | <b>F</b><br><b>3.4</b>   | <b>Ne</b><br><b>0.0</b> |
| <b>Na</b><br><b>0.546</b> | <b>Mg</b><br><b>0.0</b> |  |                           | <b>Al</b><br><b>0.46</b> | <b>Sc</b><br><b>1.38</b> | <b>P</b><br><b>0.74</b>  | <b>S</b><br><b>2.08</b>  | <b>Cl</b><br><b>3.62</b> | <b>Ar</b><br><b>0.0</b> |
| <b>K</b><br><b>0.501</b>  | <b>Ca</b><br><b>0.0</b> |  | <b>Cu</b><br><b>1.23</b>  |                          | <b>Ge</b><br><b>1.2</b>  | <b>As</b><br><b>0.8</b>  | <b>Se</b><br><b>2.02</b> | <b>Br</b><br><b>3.36</b> | <b>Kr</b><br><b>0.0</b> |
| <b>Rb</b><br><b>0.486</b> | <b>Sr</b><br><b>0.0</b> |  | <b>Ag</b><br><b>1.303</b> |                          | <b>Sn</b><br><b>1.25</b> | <b>Sb</b><br><b>1.05</b> | <b>Te</b><br><b>1.97</b> | <b>I</b><br><b>3.06</b>  | <b>Xe</b><br><b>0.0</b> |
| <b>Cs</b><br><b>0.471</b> |                         |  |                           |                          |                          |                          |                          |                          |                         |

- Conductivité
- Réaction acide-base
- Réaction d'oxydo-réduction
- Les indicateurs colorés

## **CHAPITRE II :**

# **LES SOLUTIONS AQUEUSES**

# Les solutions aqueuses

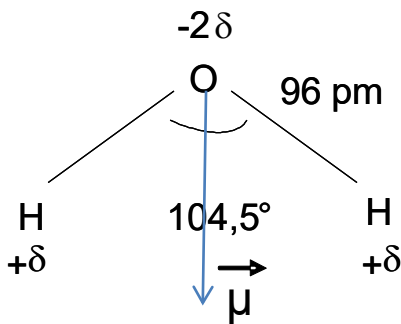
## I. Généralités

### I.1. Définitions

On appelle **solution aqueuse** toute solution obtenue en dissolvant un soluté B dans de **l'eau pure**, le solvant. B, le soluté, peut être un sel cristallisé ionique (ex NaCl) ou un composé moléculaire ionisable ou non (ex O<sub>2</sub>)

Un sel de sodium dans l'eau : voir transparent suivant

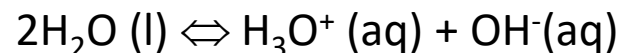
Saccharose dans l'eau :  $saccharose(s) \xrightarrow{eau} saccharose(aq)$



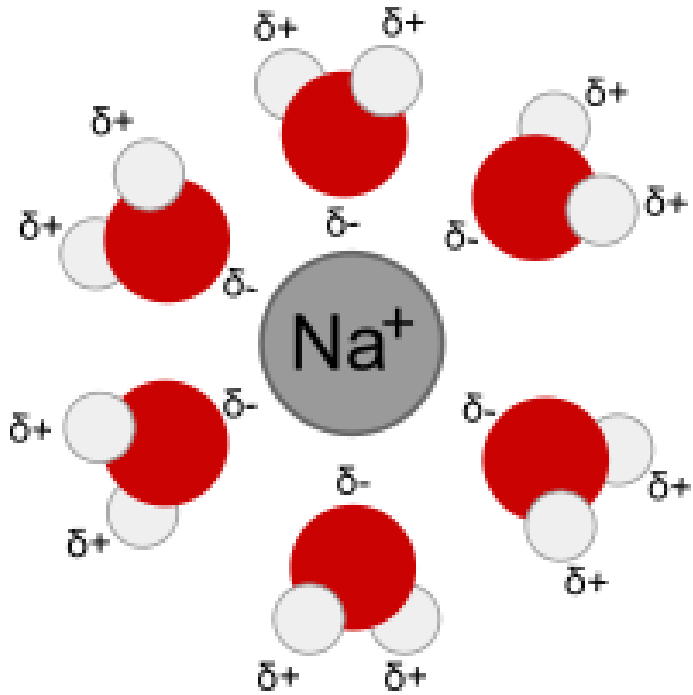
La liaison OH dans l'eau est polarisée d'où l'existence d'un moment dipolaire électrique permanent :  $|\vec{\mu}| = 1,84D$

**L'eau est donc un dipôle.**

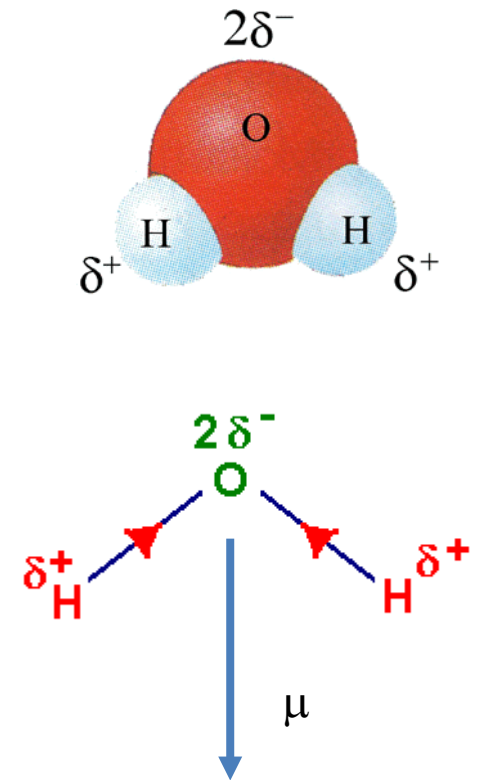
Les ions de l'eau proviennent de la réaction d'autoprotolyse :



### Un ion sodium solvaté par des molécules d'eau



### Dipôle eau



# Les solutions aqueuses

## 1.1.1. Mise en solution de composés ioniques : l'hydratation

Par son fort moment dipolaire, l'eau interagit avec les ions.

**Dans un cristal ionique sec** (avant dissolution dans l'eau), les interactions électrostatiques entre les ions sont du type Coulombiennes. Soient deux ions organisés dans un réseau cristallin, avec l'ion 1 de charge  $q_1$  et l'ion 2 de charge  $q_2$ , la force coulombienne qui lie les deux atomes est :

$$f = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad \text{avec } \epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/(\text{m}\cdot\text{J}), \text{ permittivité diélectrique du vide}$$

et  $r$  = distance entre les charges  $q_1$  et  $q_2$  (en cm)

**Placés dans l'eau** de permittivité diélectrique relative  $\epsilon_r = 78,5$  (sans unité) à 25°C, les forces coulombiennes sont divisées par le facteur  $\epsilon_r$  et deviennent :

$$f' = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r^2} = \frac{f}{78,5}$$

De plus, en entourant les ions positifs et négatifs grâce à des interactions ion-dipôle (rappel : l'eau est un dipôle), les distances entre les ions deviennent très grandes, donc  $r$  devient  $d$  avec  $d \gg r$ . Les interactions électrostatiques ne sont plus capables d'assurer la stabilité du réseau cristallin ionique, il y a dispersion des ions entourés de molécules d'eau : **on dit qu'ils sont hydratés.**

La dissolution d'un composé ionique est une réaction chimique, elle fournit des ions hydratés.



# Les solutions aqueuses

## *1.1.2. Mise en solution de composés ionisables : l'hydrolyse*

Le soluté réagit totalement ou partiellement avec les molécules d'eau. On obtient encore des ions hydratés soit selon une **réaction totale** soit selon une **réaction partielle**.

*Exemples :*

Acide chlorhydrique

$\text{HCl (g)} \rightarrow \text{dans l'eau HCl (aq)}$

$\text{HCl (aq)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$  réaction totale

Acide oxalique

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 (\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 (\text{aq})$

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HC}_2\text{O}_4^- (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$  réaction partielle

Dans les deux cas, la mise en solution aqueuse provoque **la rupture des liaisons polarisées**. Il s'agit donc bien de réactions chimiques.

# Les solutions aqueuses

## *1.1.3. Mise en solution de composés moléculaires*

De très nombreux solutés gazeux ( $N_2$ ,  $O_2$ , ...), liquides ou solides se dissolvent dans l'eau sans donner de solution ionique.

La molécule d'eau interagit avec ces solutés par des interactions dipôle-dipôle ou en formant des liaisons hydrogènes intermoléculaires : cas des alcools, des sucres...

De nombreux solvants (acétone, méthanol, éther) sont solubles dans l'eau sans donner de réaction chimique.

# Les solutions aqueuses

## I.2. Conductivité des solutions aqueuses ioniques

(mesure, voir transparent suivant)

Une preuve directe de l'existence d'ions dans un solvant est donnée par le passage d'un courant électrique dans la solution. Les seuls porteurs de charges sont alors les ions hydratés. Ainsi, on mesure la conductance  $G$  de la solution.

$$G = \sigma \frac{S}{l}$$

avec  $G$  = conductance en  $S$  ;

$\sigma$  = conductivité en  $S.m^{-1}$  ( $=1/\rho$ )

et  $S$  en  $m^2$  et  $l$  en  $m$

Pour se libérer de la concentration de la solution et pour pouvoir comparer entre elles des solutions de même concentration, on utilise la conductivité molaire  $\Lambda$  définie par :

$$\Lambda = \frac{\sigma}{C}$$

avec  $\Lambda$  en  $S.m^2.mol^{-1}$  ;

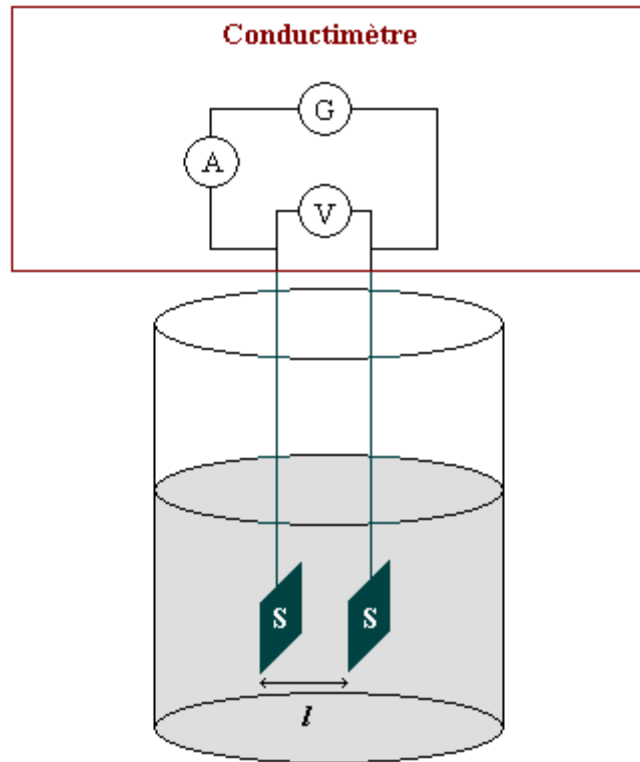
$\sigma$  = conductivité en  $S.m^{-1}$  ;

et  $C$  en  $mol.m^{-3}$

Conductivité varie peu avec la concentration = **électrolytes forts** ;

Conductivité varie beaucoup avec la concentration = **électrolytes faibles**

## Mesure de la conductance d'une solution



# Les solutions aqueuses

## 1.2.1. Les électrolytes forts : relation de Kohlrausch

Un électrolyte fort mis en solution donne une réaction totale. Il y a ionisation totale.

Donc dans un électrolyte fort, il n'y a que des ions et les molécules du solvant.

*Exemple* : dissolution de la soude solide dans l'eau :



Les électrolytes forts suivent la loi :

$$\Lambda = \Lambda^0 - a\sqrt{C}$$

avec  $\Lambda$  = conductivité molaire,

$\Lambda^0$  = conductivité molaire à dilution infinie en  $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

et  $C$ , concentration en  $\text{mol.m}^{-3}$

# Les solutions aqueuses

## 1.2.1. Les électrolytes forts : relation de Kohlrausch

De plus, pour une solution d'électrolytes forts, Kohlrausch a montré que **la conductivité molaire à dilution infinie était la somme des conductivités molaires à dilution infinie de chaque ion.**

Donc pour un sel noté MX ( $M^+X^-$ ), on a :

$$\Lambda^0(M^+X^-) = \lambda^0(M^+, aq) + \lambda^0(X^-, aq)$$

$\lambda^0(M^+, aq)$  = conductivité molaire à dilution infinie de l'ion  $M^+$

$\lambda^0(X^-, aq)$  = conductivité molaire à dilution infinie de l'ion  $X^-$

Deuxième loi de Kohlrausch : **la conductivité d'une solution est égale à la somme des contributions de chaque ion :**

$$\sigma = \sum |z_i| C_i \lambda_i^0$$

avec  $C_i$  concentration en  $\text{mol.m}^{-3}$ ,  
 en  $\lambda_i^0$   $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$   
 et  $|z_i|$  valeur absolue de la charge de l'ion  $i$

# Application

(1) Quelle est la conductivité d'une solution de nitrate d'argent à  $10^{-2}$  mol/l ?

Données :  $\lambda^0(\text{Ag}^+) = 61,9 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

$\lambda^0(\text{NO}_3^-) = 71,4 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

(2) La conductivité d'une solution de chlorure de potassium est égale à  $12 \text{ mS.m}^{-1}$ . Quelle est la concentration de la solution ?

Données :  $\lambda^0(\text{K}^+) = 73,5 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

$\lambda^0(\text{Cl}^-) = 76,3 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

# Application

(1) Quelle est la conductivité d'une solution de nitrate d'argent à  $10^{-2}$  mol/l ?

Données :  $\lambda^0(\text{Ag}^+) = 61,9 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

$\lambda^0(\text{NO}_3^-) = 71,4 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

pour  $\text{Ag}^+$ ,  $z=1$  et pour  $\text{NO}_3^-$ ,  $z=-1$

$C(\text{Ag}^+) = C(\text{NO}_3^-) = 10^{-2} \text{ mol/l} = 10 \text{ mol/m}^3$

Donc  $\sigma = 10 \times (61,9 \cdot 10^{-4} + 71,4 \cdot 10^{-4}) = 0,1333 \text{ S.m}^{-1}$

(2) La conductivité d'une solution de chlorure de potassium est égale à  $12 \text{ mS.m}^{-1}$ . Quelle est la concentration de la solution ?

Données :  $\lambda^0(\text{K}^+) = 73,5 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

$\lambda^0(\text{Cl}^-) = 76,3 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

$\sigma = C(\lambda^0(\text{K}^+) + \lambda^0(\text{Cl}^-)) = 12 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$

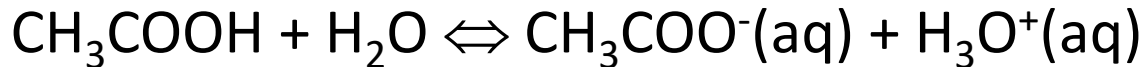
Donc  $C = \frac{12 \cdot 10^{-3}}{73,5 \cdot 10^{-4} + 76,3 \cdot 10^{-4}} = 0,801 \text{ mol.m}^{-3}$  soit  $8,01 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$



# Les solutions aqueuses

## 1.2.2. Les électrolytes faibles : loi de dilution d'Ostwald

Ajoutons de l'acide acétique dans de l'eau. L'ionisation n'est pas totale, on écrit un équilibre :



Dans les électrolytes faibles, la solution contient les ions dérivant du soluté ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) mais aussi des molécules du soluté lui-même ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).

Ces solutés ne suivent pas la loi de Kohlrausch donc  $\Lambda \neq \Lambda^0 - a\sqrt{C}$

Pour les électrolytes faibles, on définit **une constante d'équilibre**  
 **$K$**

$$K = \frac{a\text{CH}_3\text{COO}^- \times a\text{H}_3\text{O}^+}{a\text{CH}_3\text{COOH} \times a\text{H}_2\text{O}}$$

avec  $a$ =**activité** souvent égale aux concentrations en milieu dilué ( $C < 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ )

# Les solutions aqueuses

## I.3. Les activités des ions en solution aqueuse

On considère une solution aqueuse contenant un litre de soluté à la concentration  $C_i$  (mole/l). Le comportement des ions est d'autant moins idéal que la solution contient des ions (plus d'interactions entre les charges ioniques). Pour caractériser la quantité d'ions, on utilise la notion de ***force ionique***.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$$

avec  $C_i$ , concentration de l'ion  $i$ , en mole/l  
 et  $z_i$ , charge de l'ion  $i$

La somme est effectuée sur tous les ions de charge  $z_i$  à la concentration  $C_i$ .

# Les solutions aqueuses

## I.3. Les activités des ions en solution aqueuse

Plus la force ionique est élevée plus les interactions ioniques modifient le comportement des ions. Pour traduire ce comportement non idéal, toute espèce ionique est caractérisée par son **activité**  $a_i$ .

$$a_i = \frac{\gamma_i C_i}{C_0}$$

avec  $\gamma_i$  = coefficient d'activité dont la valeur tend vers 1 lorsque  $C_i$  tend vers 0 (cas des solutions diluées).  $\gamma_i \leq 1$ .

et  $C_0$  = concentration de référence = 1 mole/l

- ❖ *Pour le solvant eau et pour les espèces n'appartenant pas à la solution aqueuse, on prend  $a_i=1$*
- ❖ *Pour les solution diluées,  $a_i=C_i$  ( $C_i \leq 10^{-3}$  mole/l),*

# Les solutions aqueuses

## I.3. Les activités des ions en solution aqueuse

- ❖ Pour les solutions concentrées on estime  $\gamma_i$  en fonction de la force ionique  $I$  de la solution. Dans ce cas, calcul du coefficient d'activité de l'ion  $i$  :

| Force ionique $I$ | Coefficient d'activité $\gamma_i$                                                                                                            |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $I \leq 0,02$     | $\gamma_i = 10^{\frac{-z_i^2 \sqrt{I}}{2}}$                                                                                                  |
| $0,02 < I < 0,2$  | $\gamma_i = 10^{\frac{-z_i^2 \sqrt{I}}{2(1+\sqrt{I})}}$                                                                                      |
| $I \geq 0,2$      | $\gamma_i = 10^{\frac{-z_i^2 \sqrt{I}}{2(1+\sqrt{I})} + \alpha I}$ <p><math>\alpha =</math> coefficient variable avec la nature de l'ion</p> |

# Application

- 1) Sachant que  $\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+})$ , calculer le pH d'une solution d'HCl à  $10^{-4}$  mole/l
- 2) Sachant que  $\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+})$ , calculer le pH d'une solution d'HCl à  $10^{-2}$  mole/l

# Application

1) Sachant que  $\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+})$ , calculer le pH d'une solution d'HCl à  $10^{-4}$  mole/l

$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+]$  car solution diluée donc  $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 4$

2) Sachant que  $\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+})$ , calculer le pH d'une solution d'HCl à  $10^{-2}$  mole/l

La solution n'est pas diluée donc on calcule la force ionique  $I$  :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 = 0,5 \times (1^2 \times 10^{-2} + 1^2 \times 10^{-2}) = 10^{-2}$$

dans ce cas,  $I < 0,02$  donc on calcule les  $\gamma_i$ .

$$\gamma_i = 10^{\frac{-z_i^2 \sqrt{I}}{2}} \text{ donc } \gamma_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{Cl}^-} = 10^{\frac{-1^2 \sqrt{10^{-2}}}{2}} = 0,8913$$

donc  $\text{pH} = -\log(10^{-2} \times 0,8913) = 2,05$

Si on avait pris  $\gamma_i = 1$ , le pH aurait été égal à 2

# Les solutions aqueuses

## II. Réactions acides-bases

### II.1. Couples acides-bases

#### II.1.1. Définitions

Selon Bronsted-Lowry, un acide est une espèce chimique capable de céder un proton  $H^+$  en donnant naissance à sa base conjuguée selon :



L'acide est le **donneur** de protons, la base est l'**accepteur** de protons.

| <b>Donneur (acide)</b>    | $\rightleftharpoons$ | <b>Accepteur (base)</b> | <b>+ <math>H^+</math></b> |
|---------------------------|----------------------|-------------------------|---------------------------|
| Acide nitrique $HNO_3$    | $\rightleftharpoons$ | $NO_3^-$                | + $H^+$ (ion nitrate)     |
| Acide chlorhydrique $HCl$ | $\rightleftharpoons$ | $Cl^-$                  | + $H^+$ (ion chlorure)    |
| Eau $H_2O$                | $\rightleftharpoons$ | $OH^-$                  | + $H^+$ (ion hydroxyle)   |
| Ammonium $NH_4^+$         | $\rightleftharpoons$ | $NH_3$                  | + $H^+$ (ammoniac)        |
| Acide acétique $CH_3COOH$ | $\rightleftharpoons$ | $CH_3COO^-$             | + $H^+$ (ion acétate)     |

# Les solutions aqueuses

Certaines espèces peuvent être à la fois donneur et accepteur de protons. Elles sont dites **amphotères** ou **ampholytes**.

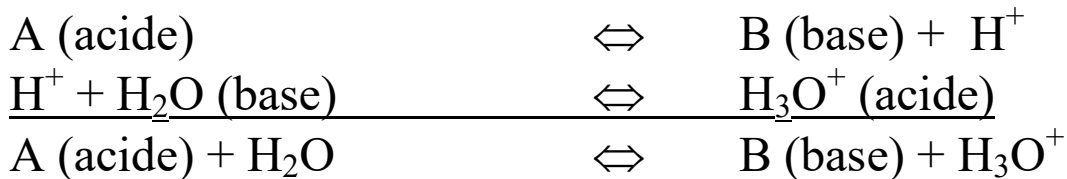
| <b>Donneur (acide)</b>                                            | $\Leftrightarrow$ | <b>Accepteur (base) + H<sup>+</sup></b>                                |
|-------------------------------------------------------------------|-------------------|------------------------------------------------------------------------|
| H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>                                     | $\Leftrightarrow$ | <b>H<sub>2</sub>O (base)</b> + H <sup>+</sup>                          |
| <b>H<sub>2</sub>O (acide)</b>                                     | $\Leftrightarrow$ | OH <sup>-</sup> (base) + H <sup>+</sup>                                |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (acide phosphorique)               | $\Leftrightarrow$ | <b>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> (base)</b> + H <sup>+</sup> |
| <b>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> (acide)</b>            | $\Leftrightarrow$ | HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (base) + H <sup>+</sup>                 |
| H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (acide)<br>(dihydrogénocarbonique) | $\Leftrightarrow$ | <b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (base)</b> + H <sup>+</sup>             |
| <b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (acide)</b>                        | $\Leftrightarrow$ | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (base) + H <sup>+</sup>                  |



# Les solutions aqueuses

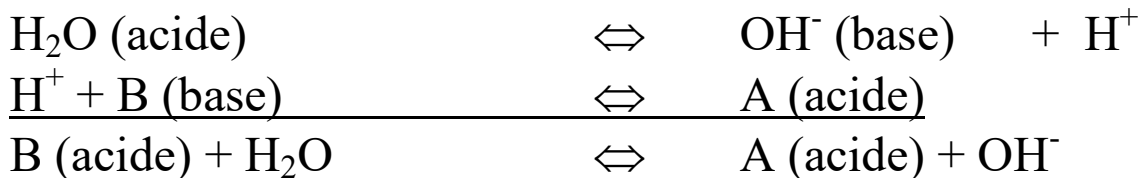
## II.1.2. La constante d'activité $K_a$

En solution aqueuse **l'acide cède un proton** : l'eau joue donc le rôle d'accepteur du proton car le proton libre n'existe pas en solution aqueuse. Il se passe donc deux réactions :



*Bilan*

En solution aqueuse **la base accepte un proton** : l'eau joue le rôle de donneur de protons :



*Bilan*

Dans les deux cas, il s'agit d'une **réaction de transfert** de protons entre deux couples acide-base ou donneur-accepteur de protons, l'eau jouant son rôle d'**ampholyte**.

# Les solutions aqueuses

Dans le cas où la mise en solution de A ou de B conduit à un équilibre chimique, c'est-à-dire qu'il reste des espèces A ou B n'ayant pas réagi, on écrit une constante d'équilibre et on dit que le couple A/B constitue un couple acide-base **faible**.

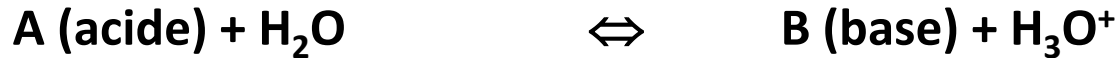
Tout équilibre chimique est caractérisé par une constante thermodynamique d'équilibre  $K$  qui ne dépend que de la température.

## 3 cas différents :

- Cas des monoacides et monobases
- Cas des polyacides et polybases
- Cas où le transfert de protons est total

# Les solutions aqueuses

## ➤ Cas des monoacides et monobases



$$K(T) = \frac{a_B \times a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_A \times a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Pour des solutions suffisamment diluées,  $C_i \leq 10^{-3}$  mole/l,  $a_i = C_i/C_0$  et par définition  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$

Donc 
$$K(T) = K_a = \frac{[B] \times [H_3O^+]}{[A] \times C_0}$$
 sans dimension et avec  $C_0 = 1 \text{ mole/l}$

Et **pKa = - log Ka**

De même, pour les bases,



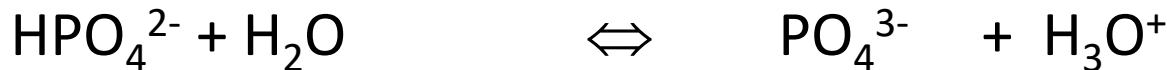
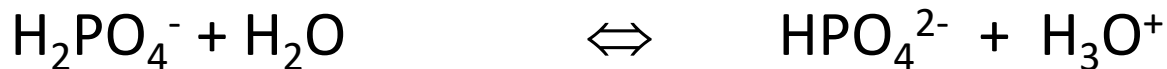
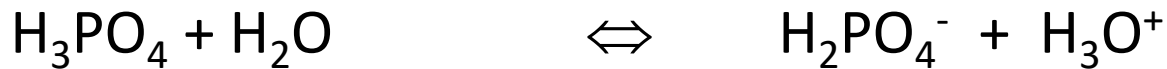
$$K_b = \frac{[A] \times [OH^-]}{[B] \times C_0} = \frac{K_e}{K_a} \quad \text{ou } \mathbf{pKa + pKb = pKe = 14}$$
 à 25°C

# Les solutions aqueuses

## ➤ *Cas des polyacides et polybases*

On définit autant de constantes d'acidité qu'il y a de protons transférables

*Exemple* : cas de l'acide phosphorique  $H_3PO_4$



$$K_{a1} = \frac{[H_2PO_4^-] \times [H_3O^+]}{[H_3PO_4]} \quad \text{avec } pK_{a1} = 2,2$$

$$K_{a2} = \frac{[HPO_4^{2-}] \times [H_3O^+]}{[H_2PO_4^-]} \quad \text{avec } pK_{a2} = 7,2$$

$$K_{a3} = \frac{[PO_4^{3-}] \times [H_3O^+]}{[HPO_4^{2-}]} \quad \text{avec } pK_{a3} = 12,3$$

# Les solutions aqueuses

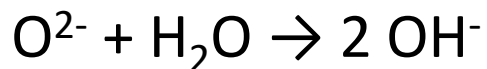
➤ *Cas où le transfert de protons est total*

On ne peut pas écrire de constante d'équilibre.

*Exemple* : acides totalement ionisés en solution aqueuse :



*Exemples* : bases donnant une réaction totale avec l'eau :



Ces acides et ces bases sont dits **forts**

# Les solutions aqueuses

## II.1.3. Domaines de prédominance

On peut transformer l'expression de  $K_a$  d'un couple acide-base en faisant intervenir le pH de la solution défini par :

$$\boxed{pH = -\log a_{H_3O^+} = -\log[H_3O^+]} \quad \text{En milieu dilué}$$

La concentration en protons dans la solution aqueuse sert d'échelle de pH.

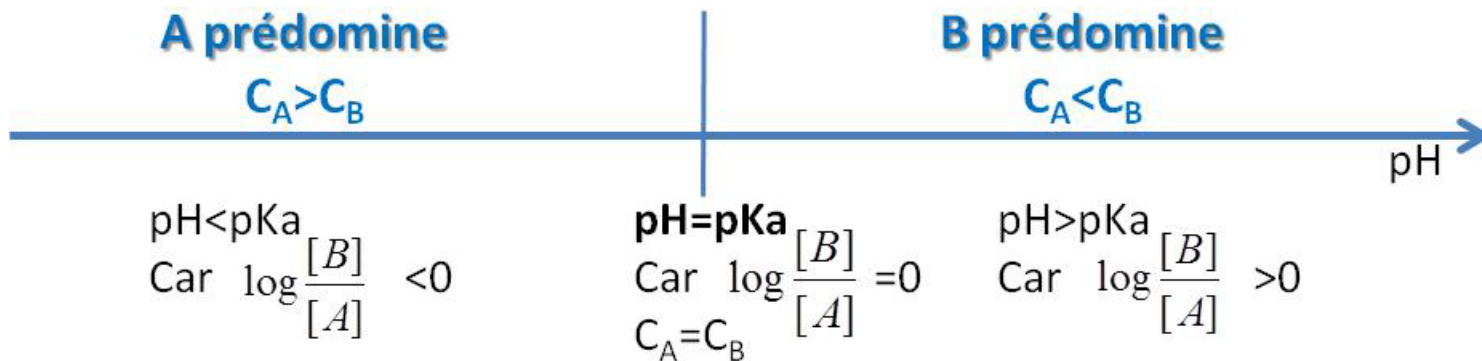
$$\text{Or } K_a = \frac{[B] \times [H_3O^+]}{[A]} \quad \text{donc} \quad \log K_a = \log \frac{[B]}{[A]} + \log[H_3O^+]$$

$$-\log K_a = -\log \frac{[B]}{[A]} - \log[H_3O^+] \quad \text{d'où} \quad pK_a = -\log \frac{[B]}{[A]} + pH$$

$$\text{Donc } \boxed{pH = pK_a + \log \frac{[B]}{[A]}}$$

# Les solutions aqueuses

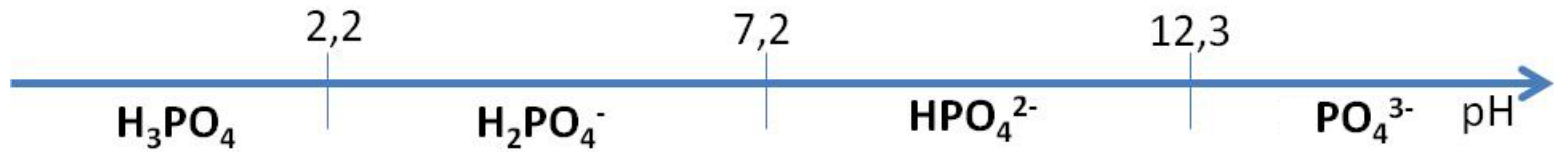
On peut ainsi définir des domaines de prédominance de l'acide A et de la base B en traçant le **diagramme de prédominance** d'un couple A/B :



*Cas des polyacides* : exemple de l'acide phosphorique : On envisage toutes les acidités

# Les solutions aqueuses

*Cas des polyacides* : exemple de l'acide phosphorique : On envisage toutes les acidités

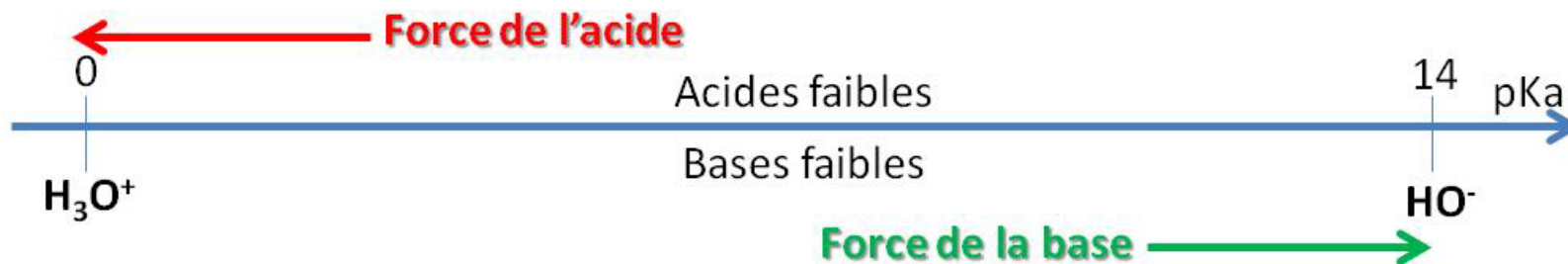




# Les solutions aqueuses

## Échelle d'acidité :

Dans l'eau, seuls les couples A/B dont  $0 < \text{pKa} < 14$  peuvent être différenciés. L'ensemble des couples A/B peut être classés selon la valeur de leur pKa, c'est l'échelle d'acidité.



**$\text{H}_3\text{O}^+$  est l'acide le plus fort et  $\text{OH}^-$  est la base la plus forte.**

# Les solutions aqueuses

## II.2. Réaction acide-base : la réaction prépondérante

La réaction prépondérante (RP) correspond à la réaction **ayant la constante d'équilibre la plus élevée** et mettant en jeu les concentrations initiales des espèces majoritaires. Dans un mélange quelconque d'acides et de bases, **l'acide le plus fort réagit sur la base la plus forte.**

# Application

On réalise une solution en mélangeant 0,5 mole d'acide éthanoïque et 0,3 mole d'ammoniac dans un litre d'eau.

Calculer le pH de la solution et la concentration des espèces en présence.

Données :

$pK_{a1} (\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$

$pK_{a2} (\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$

Méthode :

1/ on trace un axe gradué en pKa de 0 à 14

2/ on place à gauche les bases (accepteurs de proton) présentes et à droite les acides conjugués (donneurs de proton), y compris  $\text{H}_2\text{O}$

3/ on néglige l'autoprotolyse de l'eau (faible production de  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  par  $\text{H}_2\text{O}$ )

4/ on encadre les espèces en présence. Puis on écrit la réaction : **la base la plus forte réagit avec l'acide la plus fort** –règle du gamma

# Application



|     |               |               |     |     |      |
|-----|---------------|---------------|-----|-----|------|
| t=0 | 0,3           | 0,5           | 0   | 0   | mole |
| tf  | $\varepsilon$ | $0,5-0,3=0,2$ | 0,3 | 0,3 | mole |

A la fin de la réaction :

$$[\text{NH}_4^+] = 0,3 \text{ mole/l}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,3 \text{ mole/l}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,2 \text{ mole/l}$$

$$[\text{NH}_3] = \varepsilon \text{ mole/l}$$

or  $\text{pH} = \text{pKa} + \log [B]/[A]$  donc

$$\text{pH} = \text{pKa}_1 + \log [\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}]$$

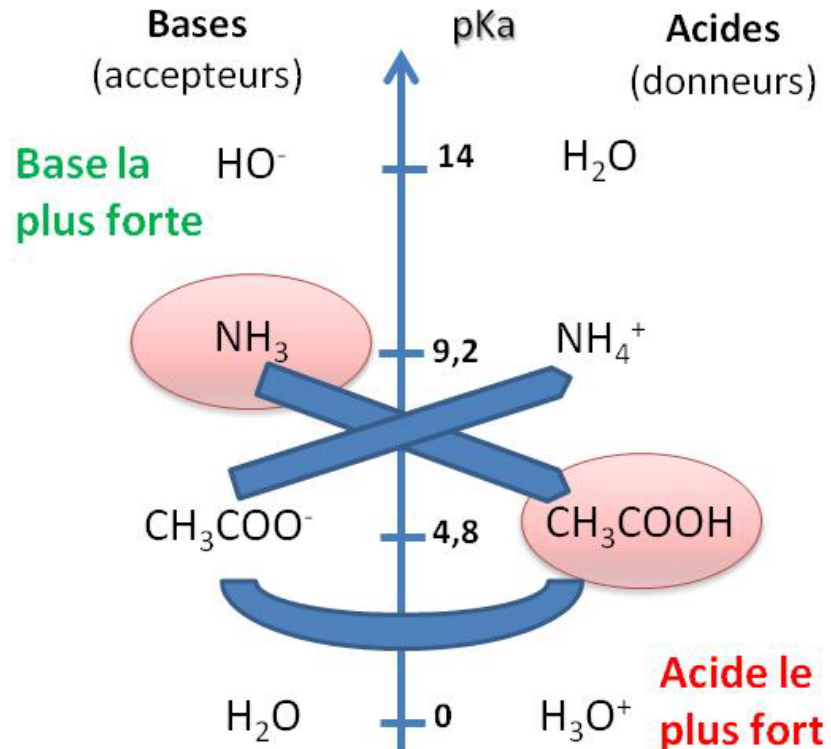
$$= \text{pKa}_2 + \log [\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+]$$

$$= 4,8 + \log 0,3/0,2 = 9,2 + \log \varepsilon/0,3$$

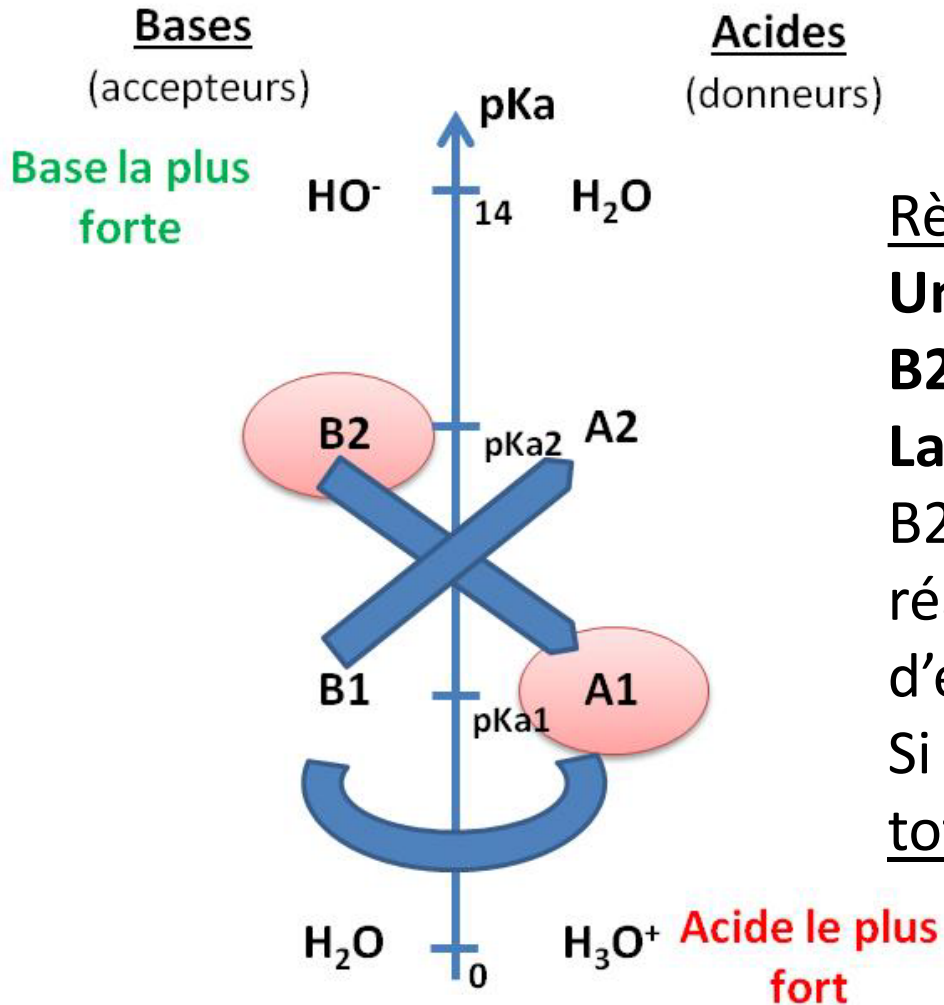
donc  $\text{pH} = 5$  (soit  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5} \text{ mole/l}$ )

et  $[\text{NH}_3] = 10^{-9.2} \times 0,3 / 10^{-5} = 1,9 \cdot 10^{-5} \text{ mole/l}$ , concentration faible comme

supposée.



# A retenir



Règle du gamma :

**Un acide A1 réagit sur une base B2 si  $pK_{a1} < pK_{a2}$  ou si  $K_{a1} > K_{a2}$**

**La réaction est :**

$B2 + A1 \leftrightarrow A2 + B1$  et cette réaction a une constante d'équilibre égale à  $K = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}}$ .

Si  $K \gg 10$ , la réaction est quasi-totale.

# Les solutions aqueuses

## II.3. Les indicateurs colorés

### *II.3.1. Nature chimique des indicateurs colorés (IC)*

Les indicateurs colorés sont des grosses molécules organiques ayant des propriétés acido-basiques faibles. On les note HIn (forme acide)/In<sup>-</sup> (forme basique). Les formes acides et basiques ont des spectres d'absorbance différents dans le visible. Elles n'ont donc pas la même couleur.

En solution aqueuse, l'indicateur coloré se dissocie selon :



$$\text{Ou } \text{pH} = \text{p}K_i + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

Le rapport [In<sup>-</sup>]/[HIn] est donc fixé par le pH de la solution dans laquelle se trouve l'IC.

# Les solutions aqueuses

Les domaines de prédominance de  $\text{HIn}$  et  $\text{In}^-$  sont les suivants :

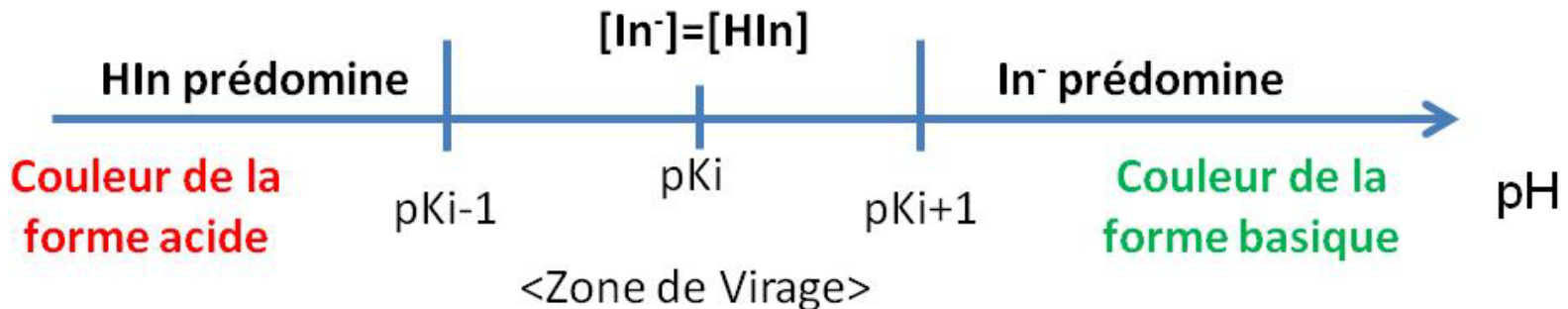
On a vu que  $\text{In}^-$  est majoritaire si  $\text{pH} > \text{p}K_i$

$\text{HIn}$  est majoritaire si  $\text{pH} < \text{p}K_i$

Or l'œil humain ne peut distinguer une couleur d'une autre que si l'une des deux est 10 fois moins intense que l'autre.

Donc  **$\text{HIn}$  est prédominant** si  $[\text{HIn}]/[\text{In}^-] \geq 10$  soit  **$\text{pH} \leq \text{p}K_i - 1$**

Donc  **$\text{In}^-$  est prédominant** si  $[\text{In}^-]/[\text{HIn}] \geq 10$  soit  **$\text{pH} \geq \text{p}K_i + 1$**



# Les solutions aqueuses

## *II.3.2. Conditions d'utilisation d'un IC*

- ❖ L'indicateur coloré ne doit pas perturber le pH de la solution dans lequel il est dissout. Sa concentration doit être faible (1 goutte généralement).
- ❖ La variation du pH est brutale au voisinage de l'équivalence. Si on veut que le changement de couleur corresponde à l'équivalence, il faut choisir un indicateur coloré pour lequel  $pK_i = \text{pH}$  équivalent.



# Les solutions aqueuses

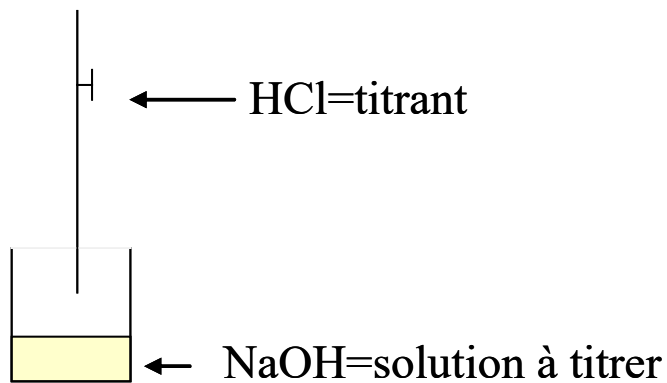
## II.4. Titrages acido-basiques

### II.4.1. Généralités

#### II.4.1.1. Définitions

**Titration volumétrique** : méthode consistant à mesurer le volume du réactif titrant mis à réagir avec l'espèce à doser.

*Exemple : dosage d'une solution de soude par une solution d'acide chlorhydrique à l'aide d'une burette en présence d'un indicateur coloré.*

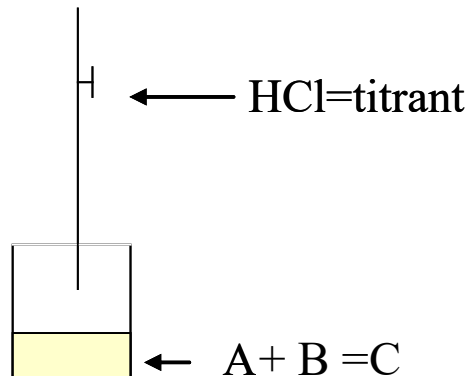


# Les solutions aqueuses

**Titrage direct** : le titrant et l'espèce à doser sont directement mis en présence.

**Titrage indirect** : l'espèce à titrer ne réagit pas directement avec la solution titrante mais indirectement par l'intervention d'une réaction stœchiométrique avec une autre espèce titrable.

*Exemple : Dosage de A, non titrable par HCl, mais qui réagit stœchiométriquement avec B pour donner C qui est titrable par HCl.*



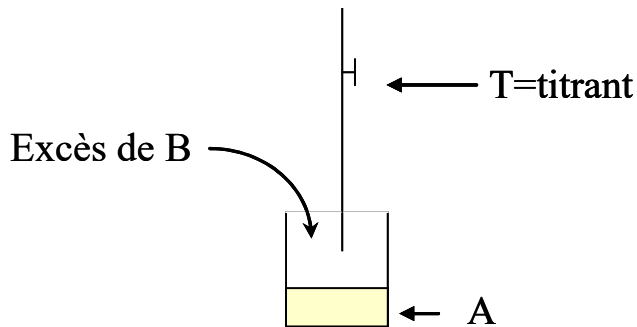
A non titrable par HCl

$A + B \rightarrow C$  titrable par HCl

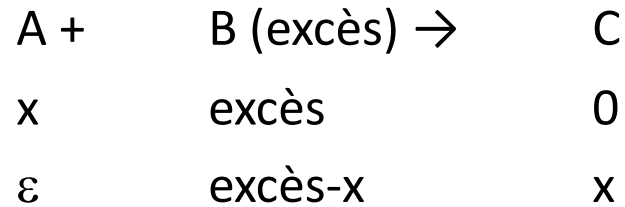
# Les solutions aqueuses

**Titrage en retour** : on dose l'excès d'un réactif qui n'a pas réagi avec l'échantillon par le titrant.

*Exemple : A à doser. On met B en excès cela produit C et il reste du B. On dose l'excès (excès connu) de B n'ayant pas réagi. Connaissant la stœchiométrie de la réaction, on peut calculer la quantité de A initialement présente.*



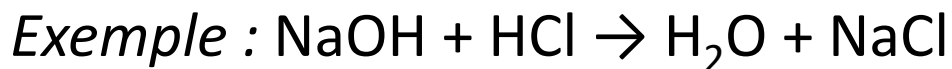
A non titrable par T



T dose B donc permet de remonter à x, si l'excès est bien connu

# Les solutions aqueuses

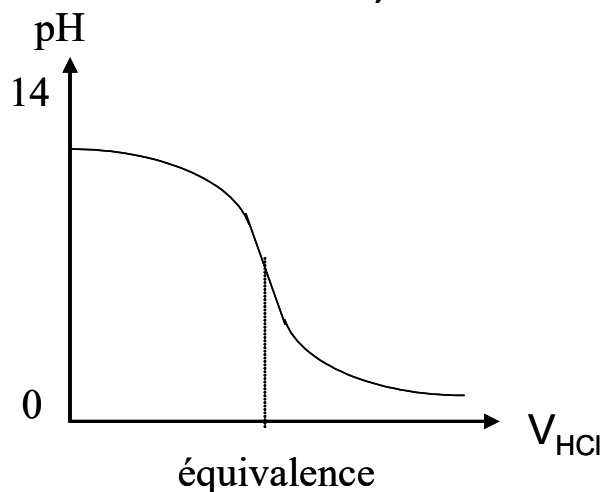
**Point équivalent d'un titrage** : c'est le point où les réactifs ont été introduits dans les proportions de la stœchiométrie de la réaction de titrage.



Le point équivalent est le lieu où  **$n(\text{NaOH})=n(\text{HCl})$**

C'est aussi le point où l'une des propriétés de la solution, par exemple sa couleur obtenue avec un indicateur coloré, manifeste un changement brusque.

*Exemple* : changement de pH lors du dosage de NaOH par HCl



# Les solutions aqueuses

## II.4.1.2. La réaction de titrage (ou de dosage)

La réaction chimique entre le composé à titrer et le titrant doit être :

- **Totale**, de stœchiométrie connue : la réaction est donc représentée par une équation bilan simple.
- **Rapide** et doit provoquer un changement brutal de l'une des propriétés physico-chimique de la solution au point d'équivalence
- **Le point d'équivalence doit être détectable** par exemple par le changement de couleur d'un indicateur coloré ou par les propriétés électriques de la solution

# Les solutions aqueuses

## II.4.2. Aspect expérimental

### II.4.2.1. Titrage conductimétrique

Lors d'une réaction entre deux couples acide-base en solution aqueuse, la particule échangée est le proton  $H^+$ . Sa présence ou son absence modifie les propriétés conductrices des solutions mises en jeu et il est possible d'utiliser une méthode conductimétrique pour suivre l'évolution du titrage.

On rappelle que la conductivité d'une solution dépend des ions qu'elle contient :

$$\sigma = \sum |z_i| C_i \lambda_i^0$$

conductivité en  $S.m^{-1}$

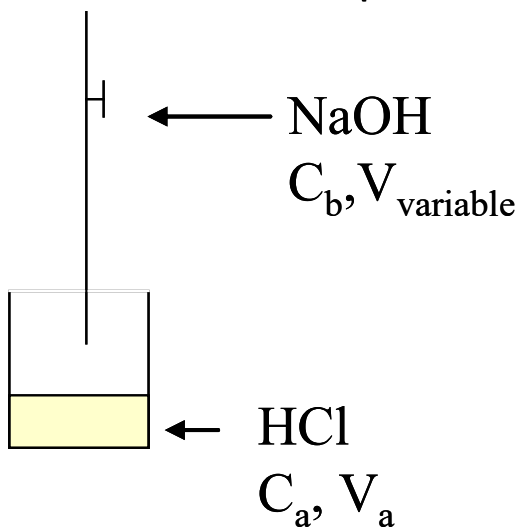
avec  $z_i$ , la charge de l'ion

$C_i$  la concentration de l'ion  $i$  en  $mol/m^3$

Et  $\lambda_i^0$  la conductivité molaire de l'ion à dilution infinie en  $S.m^2.mol^{-1}$

# Les solutions aqueuses

*Exemple : dosage d'un acide fort HCl ( $C_a$ ,  $V_a$ ) par une solution de soude NaOH ( $C_b$ ,  $V$  incrément variable)*



La réaction de dosage est :

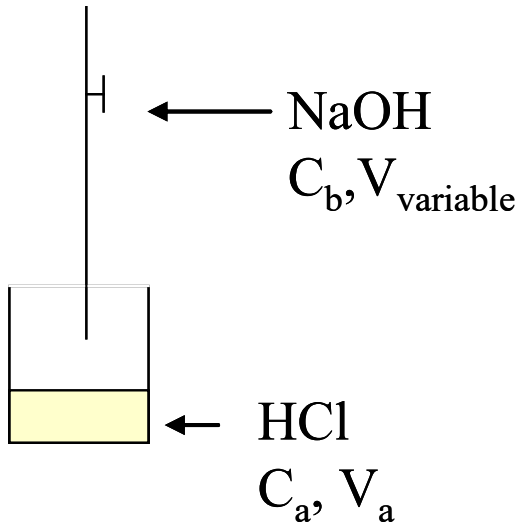
$$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$$

avec  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  ions spectateurs

**Avant l'équivalence** : faire la liste de tous les ions en présence.

# Les solutions aqueuses

*Exemple : dosage d'un acide fort HCl ( $C_a$ ,  $V_a$ ) par une solution de soude NaOH ( $C_b$ ,  $V$  incrément variable)*



La réaction de dosage est :

$$\mathbf{H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2 H_2O}$$

avec  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  ions spectateurs

**Avant l'équivalence** : faire la liste de tous les ions en présence.

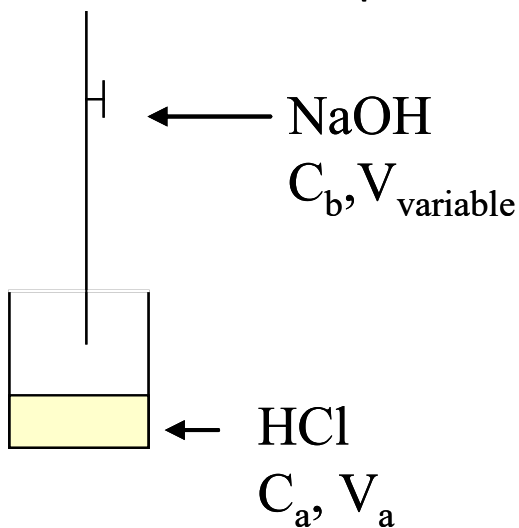
Tous les ions  $\text{OH}^-$  introduits sont consommés, donc les ions en présence sont :  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Na}^+$

$$\sigma_1 = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 \frac{C_a V_a - C_b V}{V_a + V} + \lambda_{\text{Cl}^-}^0 \frac{C_a V_a}{V_a + V} + \lambda_{\text{Na}^+}^0 \frac{C_b V}{V_a + V}$$



# Les solutions aqueuses

*Exemple : dosage d'un acide fort HCl ( $C_a$ ,  $V_a$ ) par une solution de soude NaOH ( $C_b$ ,  $V$  incrément variable)*



La réaction de dosage est :

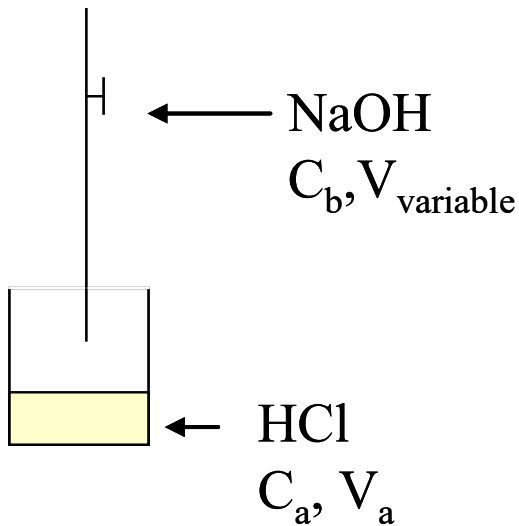
$$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$$

avec  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  ions spectateurs

**Après l'équivalence** : faire la liste de tous les ions en présence.

# Les solutions aqueuses

*Exemple : dosage d'un acide fort HCl ( $C_a$ ,  $V_a$ ) par une solution de soude NaOH ( $C_b$ ,  $V$  incrément variable)*



La réaction de dosage est :

$$\mathbf{H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2 H_2O}$$

avec  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  ions spectateurs

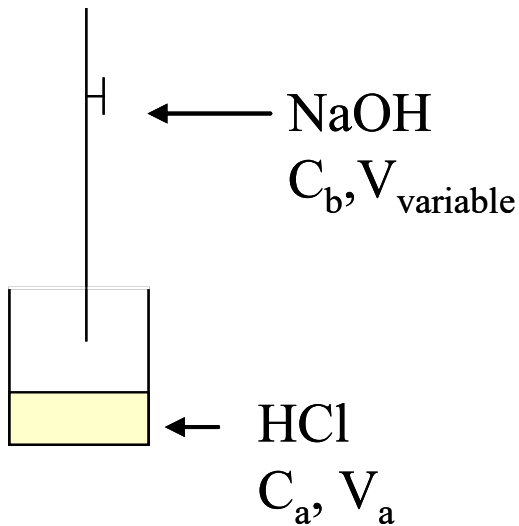
**Après l'équivalence** : faire la liste de tous les ions en présence.

Les ions  $\text{OH}^-$  sont en excès et tous les  $\text{H}_3\text{O}^+$  ont été consommés.

$$\sigma_2 = \lambda_{\text{OH}^-}^0 \frac{C_b V - C_a V_a}{V_a + V} + \lambda_{\text{Cl}^-}^0 \frac{C_a V_a}{V_a + V} + \lambda_{\text{Na}^+}^0 \frac{C_b V}{V_a + V}$$

# Les solutions aqueuses

*Exemple : dosage d'un acide fort HCl ( $C_a$ ,  $V_a$ ) par une solution de soude NaOH ( $C_b$ ,  $V$  incrément variable)*



La réaction de dosage est :

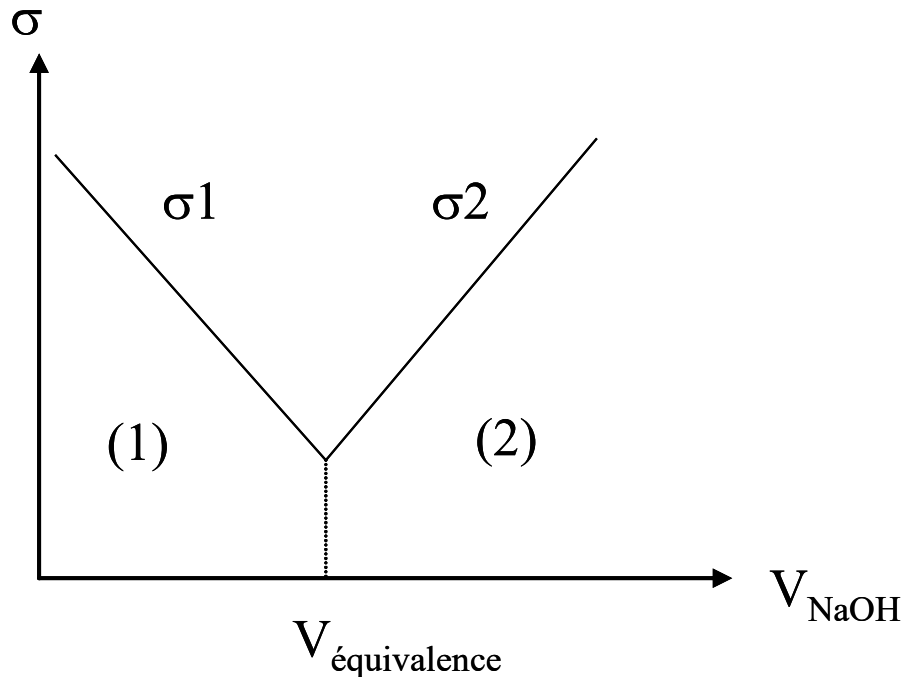
$$\mathbf{H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2 H_2O}$$

avec  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  ions spectateurs

Les deux courbes  $\sigma_1(V)$  et  $\sigma_2(V)$  prennent la même valeur lorsque  $V=V_{\text{équiv}}$  car  $C_a V_a = C_b V_{\text{eq}}$  au point équivalent. La conductivité est minimale et est alors égale à

$$\lambda_{\text{Cl}^-}^0 \frac{C_a V_a}{V_a + V} + \lambda_{\text{Na}^+}^0 \frac{C_b V}{V_a + V}$$

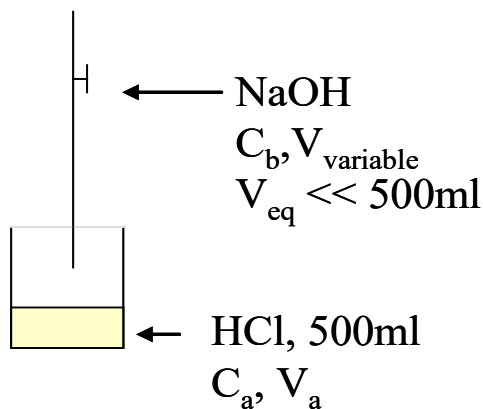
# Les solutions aqueuses



Pour obtenir des segments de droite, il est nécessaire que  $V$ , l'incrément de volume (ici  $V_{\text{NaOH}}$ ), soit très inférieur à  $V_a$  pour que l'on puisse négliger la dilution.

Généralement on réalise le titrage sur une prise d'essai de 500ml.

Condition :  $V \ll V_a$



# Les solutions aqueuses

## Explication de l'allure de la courbe de dosage :

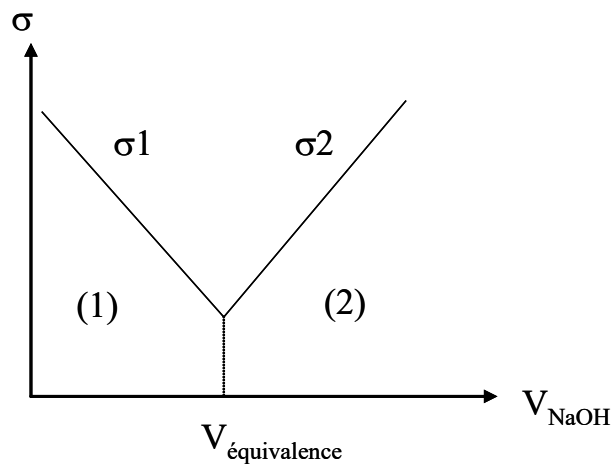
**(1)**  $t=0$ , on a des  $\text{H}_3\text{O}^+$  et des  $\text{Cl}^-$ . On ajoute de la soude donc on ajoute des  $\text{OH}^-$  qui sont consommés immédiatement par le  $\text{H}_3\text{O}^+$  en excès. Donc il n'y a pas d' $\text{OH}^-$  et  **$[\text{H}_3\text{O}^+]$  diminue**. On ajoute des  $\text{Na}^+$  donc  **$[\text{Na}^+]$  augmente**. Par ailleurs on dilue légèrement  $[\text{Cl}^-]$  par ajout du faible incrément de  $\text{NaOH}$  donc  **$[\text{Cl}^-]$  diminue légèrement**.

Or  $\lambda^\circ_{\text{Na}^+}$  et  $\lambda^\circ_{\text{Cl}^-} \ll \lambda^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+}$  donc  **$\sigma 1$  diminue**.

A  $t=\text{équivalence}$ , il y a uniquement des  $\text{Na}^+$  et des  $\text{Cl}^-$  qui ont une faible  $\lambda^\circ$  par rapport à  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$ . Donc la solution a une très faible conductivité.

**(2)** après l'équivalence, on ajoute un excès de  $\text{OH}^-$ , et il n'y a plus de  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Donc  **$[\text{Na}^+]$  augmente** et  **$[\text{OH}^-]$  augmente**.  $\text{Cl}^-$  est toujours présent et continue à être dilué donc  **$[\text{Cl}^-]$  diminue légèrement**.

Or  $\lambda^\circ_{\text{Na}^+}$  et  $\lambda^\circ_{\text{Cl}^-} \ll \lambda^\circ_{\text{OH}^-}$  Donc  **$\sigma 2$  augmente**.



# Les solutions aqueuses

## II.4.2.2. Titrage potentiométrique

Le titrage potentiométrique fait intervenir **l'espèce  $H^+$**  donc le pH de la solution. Au voisinage de l'équivalence, le pH subit une brusque discontinuité. On met à profit cette propriété en utilisant un détecteur sensible à l'activité des ions  $H^+$  et dont la réponse est linéaire en fonction du pH. Il s'agit d'électrodes sensibles aux ions  $H^+$ . Associée à une électrode de potentiel constant, dite électrode de référence, on mesure une différence de potentiel. C'est la **méthode de titrage potentiométrique**.

$$\Delta E = E(\text{électrode} \cdot \text{sensible} \cdot \text{à} \cdot H^+) - E(\text{électrode} \cdot \text{référence}) = f(\text{Volume} \cdot \text{de} \cdot \text{titrant})$$

(en volt)

Les voltmètres sont souvent gradués en unités pH. On obtient une courbe  $pH=f(\text{volume de titrant})$ .

# Les solutions aqueuses

## *Electrodes sensibles à H<sup>+</sup> :*

### ➤ Electrode à hydrogène

Basée sur le couple d'oxydoréduction H<sup>+</sup>(aq)/H<sub>2</sub>(g)



Equation de Nernst :

$$E = E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2} / P^\circ} \quad \text{ou} \quad E = 0 - 0,059 \text{pH} - 0,0295 \log P_{\text{H}_2} / P^\circ$$

Le potentiel ne dépend que du pH si la pression partielle du gaz est fixée.

L'usage de cette électrode au laboratoire n'est pas courant par suite des difficultés de mise en œuvre : platinage de l'électrode et utilisation d'un gaz.

# Les solutions aqueuses

## *Electrodes sensibles à $H^+$ :*

### ➤ Electrode d'antimoine

Elle consiste en une tige d'antimoine très pure scellée au bout d'un tube de verre. Au contact de la solution aqueuse, le métal se couvre d'une fine couche d'oxyde d'antimoine  $Sb_2O_3$ .



$$E = E^\circ_{Sb_2O_3/Sb} - 0,059 \text{ pH}$$

Elles sont utilisables de  $\text{pH} = 1$  à  $10$ .



# Les solutions aqueuses

## *Electrodes sensibles à $H^+$ :*

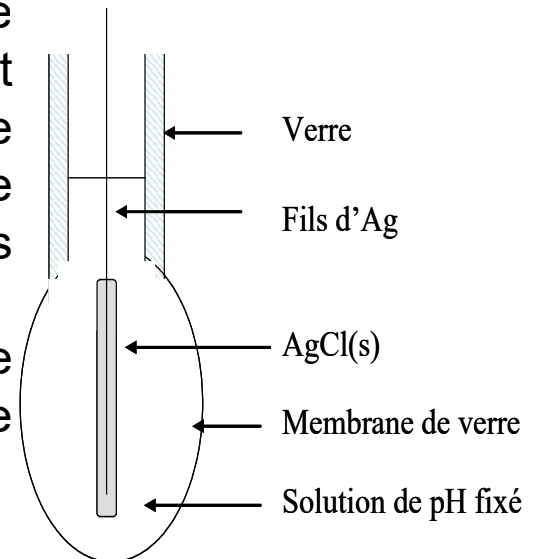
### ➤ Electrode de verre

C'est l'électrode la plus couramment utilisée pour la détermination de pH. Elle est associée à une électrode au calomel (électrode de référence).

L'électrode contient une solution intérieure de pH fixé, des ions chlorures et un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent. La différence de concentration en  $H_3O^+$  de part et d'autre de la membrane génère un potentiel électrique proportionnel au pH de la solution dans laquelle l'électrode est plongée. Le potentiel est mesuré par le fils d'argent. Il est de la forme :  **$E = \text{constante} - 0,059 \text{ pH}$**

La constante dépend du verre utilisé, de l'épaisseur de la membrane, de la méthode de préparation de l'électrode.

La réponse d'une telle électrode varie de pH=1 à pH=12



# Les solutions aqueuses

## *Electrodes de référence :*

La plus courante est l'électrode au **calomel** (chlorure de mercure). Son potentiel est basé sur celui du couple  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg}(\text{l})$ .



$$E = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) - 0,059 \log a(\text{Cl}^-) = \text{constante}$$

E ne dépend que de la température.

# Les solutions aqueuses

## *11.4.3. Notion d'équivalent et de normalité*

Cette notion fait intervenir la quantité de particules échangeables. Dans le cas des réactions acide base, la particule échangée est  $\text{H}^+$ . Dans le cas des réactions d'oxydo-réduction la particule échangée est  $\text{e}^-$ .

La concentration peut-être exprimée en Normalité, notée N.

**Une solution normale échange 1 mole de particule par litre de solution.**

**Normalité = nombre de moles de particules susceptibles d'être libérées par litre de solution**

# Application

Calculer la concentration d'une solution d'acide chlorhydrique ou de soude N/10. De même pour  $\text{H}_2\text{SO}_4$  acide sulfurique.

Calculer la concentration d'une solution de permanganate de potassium  $\text{KMnO}_4$  1M sachant que la  $\frac{1}{2}$  équation électronique est :  $\text{MnO}_4^- + 5 e^- + 8\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

# Application

Calculer la concentration d'une solution d'acide chlorhydrique ou de soude N/10. De même pour H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> acide sulfurique.

Calculer la concentration d'une solution de permanganate de potassium KMnO<sub>4</sub> 1M sachant que la réaction d'oxydo-réduction est :  $\text{MnO}_4^- + 5 e^- + 8\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

HCl est un monoacide : il échange 1 H<sup>+</sup> donc 0,1N = 0,1 M

NaOH est une monobase, elle échange 1 H<sup>+</sup> donc 0,1N = 0,1 M

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est un diacide : il échange 2 H<sup>+</sup> donc 0,1N = 0,05 M  
(relation 1M=2N)

1 mole de KMnO<sub>4</sub> échange 5 mole d'e<sup>-</sup> donc 1M=5N

# Les solutions aqueuses

## II.4.4. Calcul des pH : relations quantitatives

Soit l'équilibre de dissociation  $AH \leftrightarrow A^- + H^+$

L'acide est fort si la dissociation est totale. Dans les autres cas, l'acide est faible, voire moyen. La force d'un acide varie avec le rapport  $K_a/C_a$

$K_a$  = constante de l'équilibre de dissociation

$C_a$  = concentration de l'acide



# Les solutions aqueuses

Soit  $\alpha$  le coefficient de dissociation de l'acide :

|                | AH              | $\leftrightarrow$ | A <sup>-</sup> | + | H <sup>+</sup> |
|----------------|-----------------|-------------------|----------------|---|----------------|
| t <sub>0</sub> | C               |                   | 0              |   | 0              |
| t              | C(1- $\alpha$ ) |                   | C $\alpha$     |   | C $\alpha$     |

donc  $Ka = \frac{(\alpha C)^2}{(1-\alpha)C}$  soit  $\frac{Ka}{C} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)}$  le rapport Ka/C dépend du taux de dissociation donc de la force de l'acide.

Ainsi, 
$$\alpha = \frac{Ka}{2C} \left( \sqrt{1 + \frac{4C}{Ka}} - 1 \right)$$

Or, 
$$pH = -\log a(H^+) = -\log C \alpha = -\log \left[ \frac{Ka}{2} \left( \sqrt{1 + \frac{4C}{Ka}} - 1 \right) \right]$$

# Les solutions aqueuses



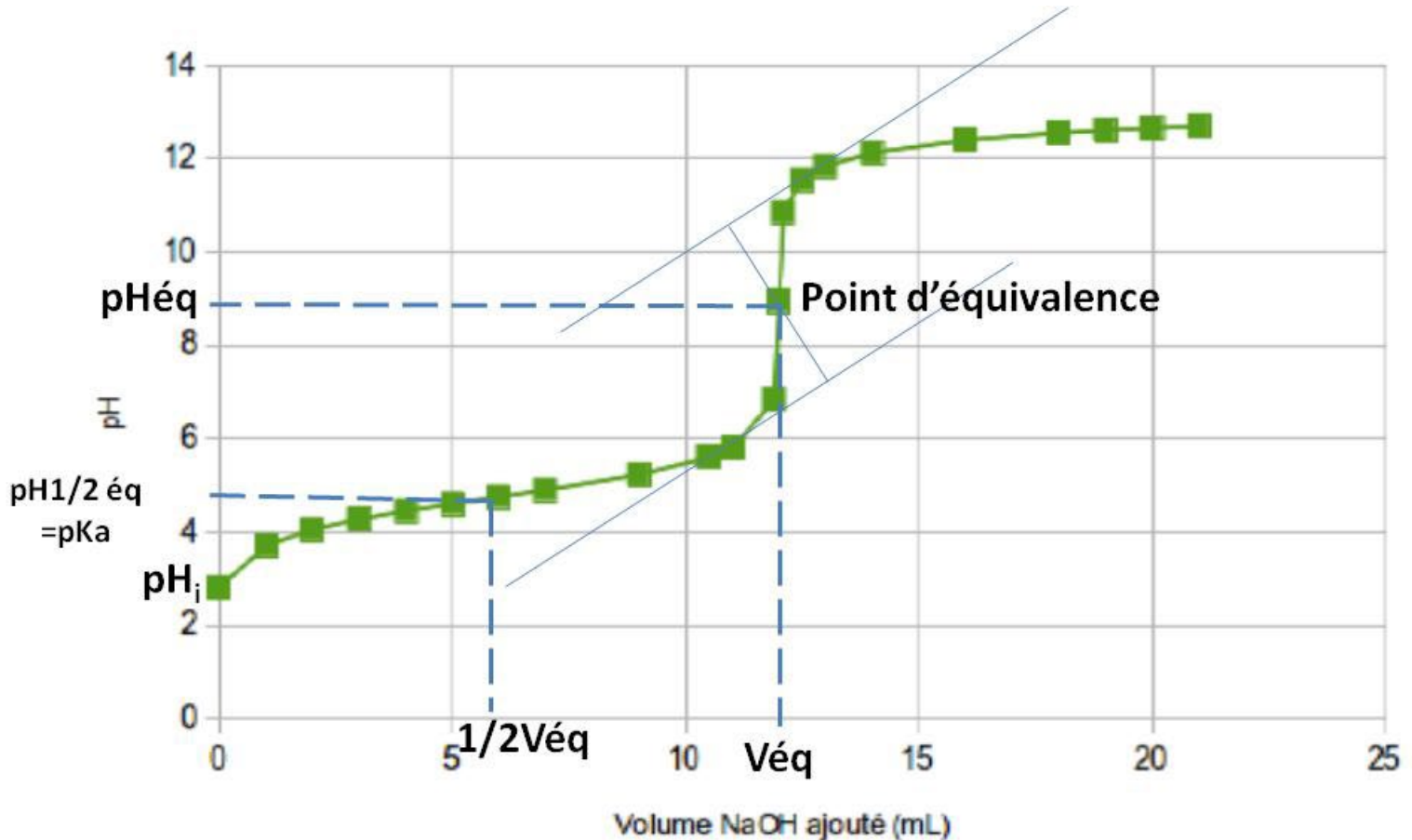
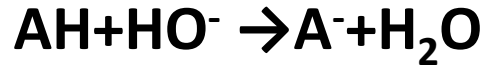
| Force        | $Ka/C$                | $\alpha$            | Formule du pH                                                                                                                                          |
|--------------|-----------------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Acide faible | $\rightarrow 10^{-2}$ | $< 10\%$            | $Ka/C \rightarrow \alpha^2$ car $\alpha$ négligeable par rapport à 1<br>donc $pH = -\log C \sqrt{Ka/C}$<br>Soit $\frac{1}{2} pka - \frac{1}{2} \log C$ |
| Acide moyen  | $10^{-2}$ à $0,5$     | $\rightarrow 50\%$  | $pH = -\log \left[ \frac{Ka}{2} \left( \sqrt{1 + \frac{4C}{Ka}} - 1 \right) \right]$                                                                   |
| Acide fort   | $> 0,5$               | $\rightarrow 100\%$ | $pH = -\log C$ car $\alpha = 1$                                                                                                                        |



# Les solutions aqueuses

## II.4.5. Exemples de titrages

- Titration d'un acide faible (AH) par une base forte



# Les solutions aqueuses

**On essaie d'exprimer le pH en différents points du dosage**

➤ **Initialement** sans ajout de base, le pH du milieu est égal au pH de l'acide faible en solution. On peut donc le calculer avec les formules ci-dessous :

$$\text{pH} = 1/2 \text{ pKa} - 1/2 \log [\text{AH}]_0$$

➤ **Pour un volume V de base ajoutée**, inférieur au volume à l'équivalence, le système contient l'acide AH en solution et sa base conjuguée A<sup>-</sup>.

On a 
$$K_a = \frac{[\text{A}^-]_{\text{formé}} [\text{H}^+]}{[\text{AH}]_{\text{res tan t}}}$$

donc

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{formé}}}{[\text{AH}]_{\text{res tan t}}}$$

# Les solutions aqueuses

➤ À la ½ équivalence,  $V=1/2 V_{\text{eq}}$  et  $[AH]=[A^-]$  donc **pH= pKa**

➤ A l'équivalence,  $V=V_e$ , AH a été tout consommé à la goutte près, le pH est celui de la base faible  $A^-$ , restée seule dans le milieu :

$$pH = 7 + 1/2 pKa + 1/2 \log[A^-]$$

➤ Après l'équivalence, le pH est celui de la base forte ajoutée en excès :

$$pH = -\log \frac{Ke}{[OH^-]}$$

# Les solutions aqueuses

➤ Réaction d'un acide faible (AH) avec une base faible

La réaction de dosage s'écrit :

**acide (1) + base (2) → base (1) + acide (2) , de  $pK_{a_1}$  et  $pK_{a_2}$**

Après réaction, le pH de la solution est unique. Il peut être exprimé en fonction des concentrations des espèces d'un des couples acide base mis en jeu ou fonction des concentrations de l'autre couple. Pour un couple, il s'écrit :

$$pH = pKa + \log \frac{[B]}{[A]}$$

# Les solutions aqueuses

En additionnant le pH des 2 couples ( $pH_1 + pH_2$ ) on obtient :

$$pH = \frac{1}{2}(pKa_1 + pKa_2) + \frac{1}{2} \log \frac{[base_1][base_2]}{[acide_1][acide_2]}$$

A l'équivalence :

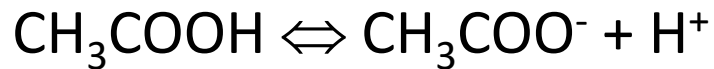
$n(\text{acide}_1) = n(\text{base}_2)$  et  $n(\text{acide}_2) = n(\text{base}_1)$

Donc après réaction de deux acides et bases faibles,

$$pH = \frac{1}{2}(pKa_1 + pKa_2)$$

# Application

Calculer le pH d'une solution équimolaire d'un sel de base faible acétate et d'acide faible ammonium.



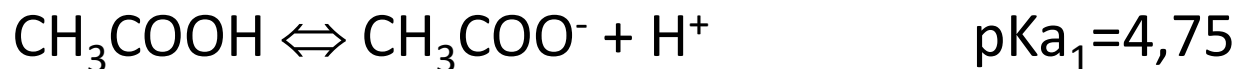
$$\text{pKa}_1 = 4,75$$



$$\text{pKa}_2 = 9,25$$

# Application

Calculer le pH d'une solution équimolaire d'un sel de base faible acétate et d'acide faible ammonium.



On a autant de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  que de  $\text{NH}_4^+$  donc  $\text{pH} = 1/2 (4,75 + 9,25) = 7$

## III. Réactions d'oxydo-réduction

### III.1. Rappels

#### *III.1.1. Exemples*

Soit une solution aqueuse d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans laquelle on ajoute de la limaille de fer. On constate la disparition de la couleur bleue des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et l'apparition d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  mis en évidence par le précipité verdâtre.

Le bilan de la réaction s'écrit :





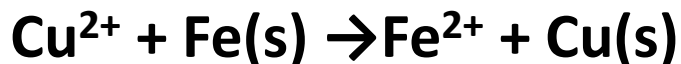
# Les solutions aqueuses

## III. Réactions d'oxydo-réduction

### III.1. Rappels

#### *III.1.1. Exemples*

Le fer se couvre d'un dépôt rouge de cuivre. On dit que **le fer a été oxydé par  $\text{Cu}^{2+}$**  et que **le  $\text{Cu}^{2+}$  a été réduit par le fer**. Le fer est le réducteur, le  $\text{Cu}^{2+}$  est l'oxydant. Le bilan de la réaction ci-dessus est en fait la somme de deux demi-réactions électroniques :



# Les solutions aqueuses

## III.1.2. Généralités

Toute réaction d'oxydoréduction est une réaction d'échange électronique entre l'oxydant d'un couple redox et le réducteur d'un autre couple redox. On note l'analogie de formulation avec les réactions acido-basiques où on échange des protons.

**Un oxydant fixe des  $e^-$  : l'oxydant est réduit**

**Un réducteur cède des  $e^-$  : le réducteur est oxydé**

Ox=oxydant

Red = réducteur

n=nombre d' $e^-$  mis en jeu



*½ équation électronique du couple Ox/Red*

# Les solutions aqueuses

## III.1.3. Les nombres d'oxydation

Pour caractériser l'état d'oxydation d'un élément dans un édifice atomique, on définit le nombre d'oxydation **no**. Il s'agit d'une conception théorique.

### ➤ Cas des ions simples

**Le no est la charge algébrique portée par l'ion :**

$$\text{no}(\text{Cl}^-) = -1$$

$$\text{no}(\text{Na}^+) = +1$$

$$\text{no}(\text{Fe}^{2+}) = +2$$

### ➤ Cas des corps purs

$$\text{no} = 0$$

$$\text{no}(\text{Cl}) \text{ dans } \text{Cl}_2 = 0$$

### ➤ Cas des molécules et ions complexes

$$\text{no}(\text{O}) = -2$$

$$\text{no}(\text{H}) = +1 \quad \text{par définition}$$

**Pour une molécule, la somme des no est égale à 0. Pour un ion complexe, la somme des no est égale à la charge de l'ion.**

$$\text{no du soufre dans } \text{SO}_4^{2-} :$$

$$\text{no}(\text{S}) + 4 \times (-2) = -2 \text{ donc } \text{no}(\text{S}) = +6$$

Un oxydant est une substance dont le no peut diminuer, un réducteur est une substance dont le no peut augmenter

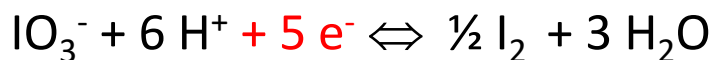
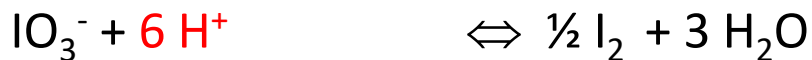
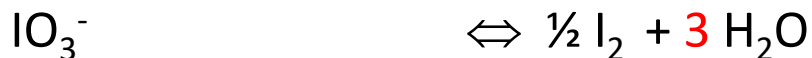
# Les solutions aqueuses

## III.1.4. Equilibre d'une ½ réaction électronique

On opère de façon systématique :

1. Conservation des atomes. Les atomes d'oxygène manquants sont apportés sous forme de molécules d'eau puis les atomes d'hydrogène sous forme d'ions  $H^+$ .
2. Conservation de la charge. On équilibre les charges en ajoutant le nombre approprié d' $e^-$  du côté où apparaissent les charges positives excédentaires.

**Exemple** : couple  $IO_3^-/I_2$

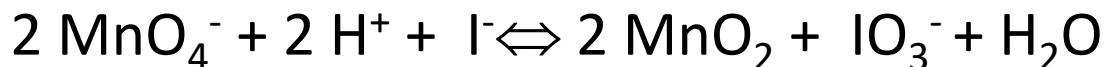
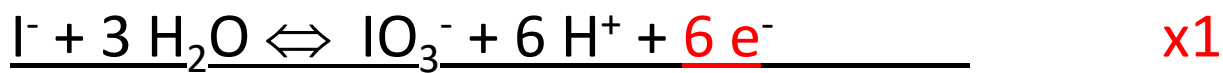
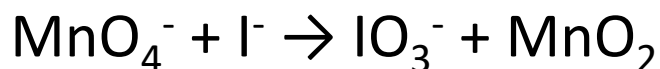


# Les solutions aqueuses

## III.1.5. Ecriture de la réaction d'oxydo-réduction

L'écriture d'une réaction d'oxydo-réduction résulte de l'écriture des deux demi-réactions électronique et de l'élimination des électrons par combinaison linéaire.

**Exemple** : Equilibrer la réaction suivante



# Les solutions aqueuses

## III.2. Potentiel d'électrode –Loi de Nernst

### *III.2.1. Potentiel standard d'oxydo-réduction*

Il s'agit d'une grandeur thermodynamique associée à un couple oxydant-réducteur. Ex :  $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})=1,51 \text{ V}$

$$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)=0 \text{ V}$$

### *III.2.2. Potentiel d'électrode relatif*

On appelle potentiel d'électrode relatif la force électromotrice d'une cellule électrochimique constituée par une électrode standard à hydrogène ( $P_{\text{H}_2}=P^\circ=1 \text{ bar}$ ,  $a_{\text{H}^+}=1$ ) et par l'électrode considérée.

L'électrode à hydrogène est considérée comme une **référence** et son potentiel standard  $E^\circ$  est pris égal à zéro (conditions standards de pression et de température : 25°C/1Bar).

$$\Delta E = E - E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = E \text{ car } E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$$

# Les solutions aqueuses

## III.2.3. La relation de Nernst

Elle permet d'exprimer le potentiel d'oxydo-réduction  $E$  d'un couple en fonction des caractéristiques physiques des espèces dans la demi-réaction d'échange électronique du couple.

**Potentiel de Nernst** : Soit  $\alpha_{ox} OX + n e^- \leftrightarrow \alpha_{red} RED$

$$E_{ox/red} = E^{\circ}_{ox/red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{OX}^{\alpha_{ox}}}{a_{RED}^{\alpha_{red}}} \quad \text{en Volt (V)}$$

avec  $R =$  constante des gaz parfaits = 8,3145 J.K<sup>-1</sup>.mole<sup>-1</sup>

$E^{\circ}_{ox/red} =$  potentiel standard du couple ox/red en V

$F =$  constante de Faraday = 96 485,3 C. mole<sup>-1</sup>

$n =$  nombre de mole d'électrons échangés dans la demi-réaction électronique

$T =$  température en K

# Les solutions aqueuses

## III.2.3. La relation de Nernst, suite...

à 25°C,  $\frac{RT}{F} \ln = 5,916 \cdot 10^{-2} \log$  en Volt (V)

On retiendra qu'à 25°C et en milieu dilué :

$$E_{ox/red} = E^{\circ}_{ox/red} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[OX]^{\alpha_{ox}}}{[RED]^{\alpha_{red}}}$$

Remarque :

Pour H<sub>2</sub>O, on prendra a<sub>H<sub>2</sub>O</sub>=1 et pour les gaz, a<sub>gaz</sub>=P<sub>gaz</sub>/P° (bar)

Pour les solides ou liquides non miscibles dans l'eau, a<sub>s/l</sub>=1

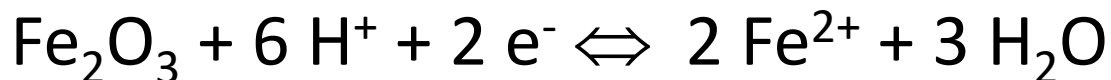


# Application

Écrire la demi-réaction du couple  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})/\text{Fe}^{2+}$  et écrire la relation de Nernst à  $25^\circ\text{C}$  pour ce couple.

# Application

Ecrire la demi-réaction du couple  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})/\text{Fe}^{2+}$  et écrire la relation de Nernst à  $25^\circ\text{C}$  pour ce couple.



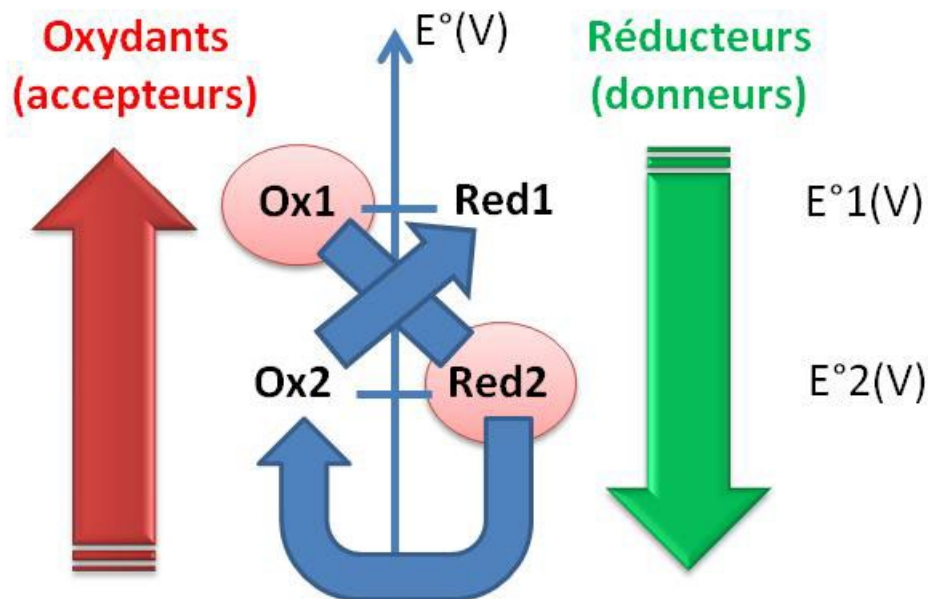
$$E_{\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}^{2+}} = E^\circ_{\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}^{2+}} + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^6}{[\text{Fe}^{2+}]^2}$$

# Les solutions aqueuses

## III.2.4. Prédiction des réactions d'oxydo-réduction

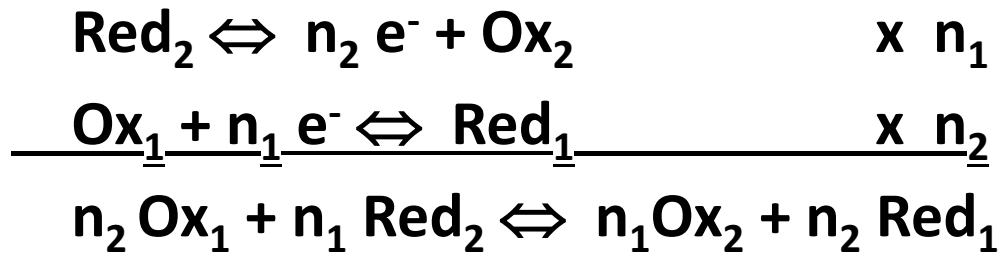
On peut prévoir le sens de la réaction entre deux couples oxydant-réducteurs en comparant leurs potentiels standards  $E^\circ_1$  et  $E^\circ_2$ . **Un oxydant (1) réagit sur un réducteur (2) si  $E^\circ_1 > E^\circ_2$ .**

**Règle du gamma : l'oxydant le plus fort réagit sur le réducteur le plus fort.**



# Les solutions aqueuses

Calcul de la constante d'équilibre  $K_r$  de la réaction d'oxydo-réduction :



$$K_r = \frac{a_{\text{ox}_2}^{n_1} a_{\text{red}_1}^{n_2}}{a_{\text{ox}_1}^{n_2} a_{\text{red}_2}^{n_1}} = \frac{\text{produits}}{\text{réactifs}} \quad \text{avec } a = \text{activité} = \text{concentration si milieu dilué}$$

Quand le système est à l'équilibre, les potentiels d'oxydoréduction des deux couples  $\text{Ox}_1/\text{Red}_1$  et  $\text{Ox}_2/\text{Red}_2$  sont égaux. Ceci correspondant en fait à l'unicité du potentiel de la solution (idem que pour le pH).

# Les solutions aqueuses

$$E_1^\circ + \frac{0,059}{n_1} \log \frac{a_{ox_1}}{a_{red_1}} = E_2^\circ + \frac{0,059}{n_2} \log \frac{a_{ox_2}}{a_{red_2}}$$

En faisant apparaître le produit  $n_1 n_2$  :

$$E_1^\circ + \frac{0,059}{n_2 n_1} \log \left( \frac{a_{ox_1}}{a_{red_1}} \right)^{n_2} = E_2^\circ + \frac{0,059}{n_1 n_2} \log \left( \frac{a_{ox_2}}{a_{red_2}} \right)^{n_1}$$

En rapprochant les quotients à l'intérieur des log,

$$\frac{0,059}{n_1 n_2} \log Kr = E_1^\circ - E_2^\circ$$

Donc

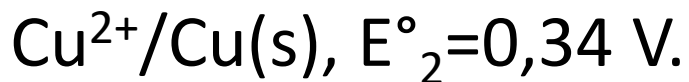
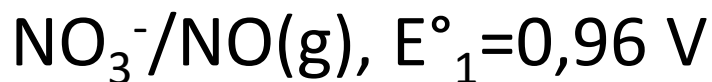
$$Kr = 10^{\frac{n_1 n_2}{0,059} (E_1^\circ - E_2^\circ)}$$

La valeur de cette constante permet de prévoir si la réaction est totale.

# Application

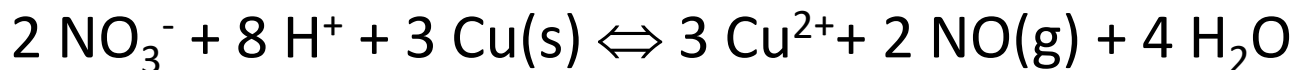
Expliciter et calculer la valeur de la constante de la réaction entre  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{Cu(s)}$ .

Données :



# Application

Expliciter et calculer la valeur de la constante de la réaction entre les couples  $\text{NO}_3^-/\text{NO}(\text{g})$ ,  $E^\circ_1=0,96 \text{ V}$  et  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{s})$ ,  $E^\circ_2=0,34 \text{ V}$ .



$$\text{Log Kr} = \frac{2 \times 3}{0,059} (0,96 - 0,34) = 63 \text{ donc Kr} = 10^{63} \quad \text{réaction totale}$$

# Les solutions aqueuses

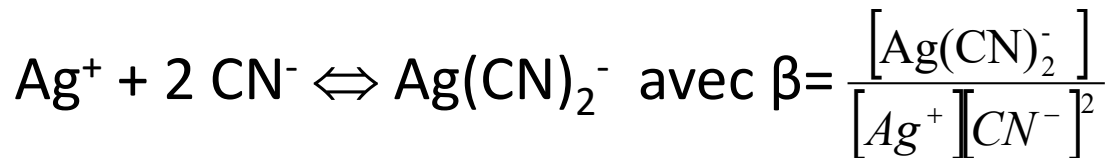
## *III.2.5. Influence de la complexation et de la précipitation sur les potentiels standards*

### III.2.5.1. Influence de la complexation

La formation de complexes dans une solution aqueuse diminue le potentiel standard du couple redox non complexé.

*Exemple* : l'ion argent forme avec les ions cyanures un complexe  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  avec  $\beta=10^{20}$ , **constante de complexation**.

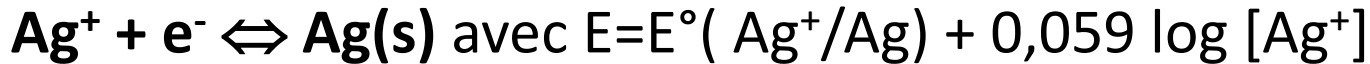
Les ions  $\text{Ag}^+$  interviennent dans la complexation et dans la réaction redox.





# Les solutions aqueuses

Soit le couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}$  sans complexe avec le cyanure :



avec  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,8 \text{ V}$

Si des ions cyanures sont présents, une partie des  $\text{Ag}^+$  va être complexée. Ainsi la concentration en  $\text{Ag}^+$  diminue et peut être calculée en fonction de la quantité de complexe :

$$[\text{Ag}^+] = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{\beta \times [\text{CN}^-]^2}$$

Le potentiel du couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}$  avec complexation avec le cyanure change et devient :

$$\begin{aligned}
 E &= E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,059 \log \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{\beta \times [\text{CN}^-]^2} \\
 &= E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,059 \log \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{CN}^-]^2} + 0,059 \log \frac{1}{\beta}
 \end{aligned}$$

# Les solutions aqueuses

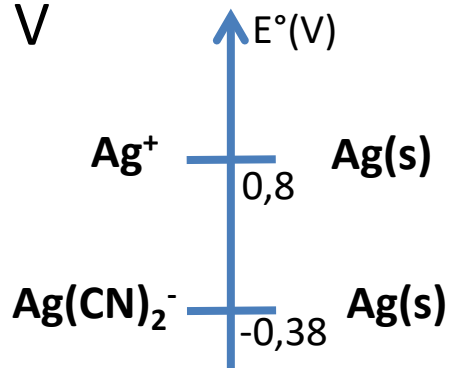
Soit le couple  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}(s)$ , couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}(s)$  avec complexation :



$$E = E^\circ(\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}(s)) + 0,059 \log \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{CN}^-]^2}$$

Par identification  $E^\circ(\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}(s)) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,059 \log \frac{1}{\beta}$ , nous obtenons ainsi le potentiel standard du couple  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}(s)$ .

AN :  $E^\circ(\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}(s)) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,059 \log \frac{1}{\beta} = 0,8 + 0,059 \times (-20) = -0,38 \text{ V}$



**La complexation a diminué le pouvoir oxydant de l'argent I.**

# Les solutions aqueuses

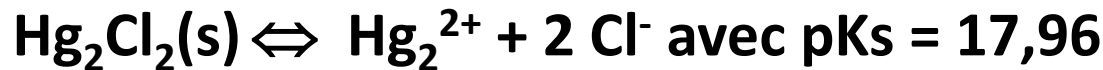
## III.2.5.2. Influence de la précipitation

*Exemple* : on étudie le couple  $\text{Hg}_2^{2+}(\text{s})/\text{Hg}(\text{l})$ ,  $E^\circ_1 = +0,796 \text{ V}$



$$E = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}(\text{s})/\text{Hg}(\text{l})) + \frac{0,059}{2} \log[\text{Hg}_2^{2+}]$$

En milieu chlorure, l'ion mercure II forme un précipité de dichlorure de mercure, le calomel  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  selon la réaction :



Quand l'ion  $\text{Hg}_2^{2+}$  est engagé dans la réaction de précipitation, sa concentration diminue et se calcule à partir du produit de solubilité  $K_s$  :

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]^2}$$

# Les solutions aqueuses

Le potentiel devient donc :

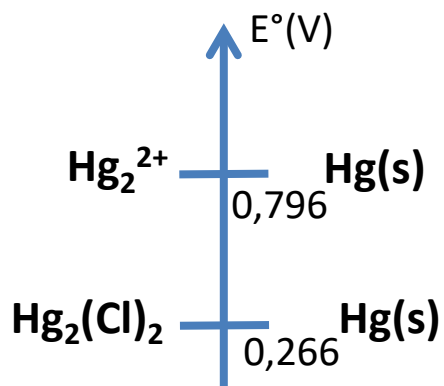
$$\begin{aligned}
 E &= E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}(\text{s})/\text{Hg}(\text{l})) + \frac{0,059}{2} \log \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]^2} \\
 &= E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}(\text{s})/\text{Hg}(\text{l})) + \frac{0,059}{2} \log K_s + 0,059 \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]}
 \end{aligned}$$

La demi-équation électronique et le potentiel du couple  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}(\text{l})$  s'écrivent :  **$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \Leftrightarrow 2 \text{Hg}(\text{l}) + 2 \text{Cl}^-$**

Et le potentiel s'écrit :  $E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}(\text{l})) = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}(\text{l})) + 0,059 \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]}$

Par identification,  $E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}(\text{l})) = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}(\text{s})/\text{Hg}(\text{l})) + \frac{0,059}{2} \log K_s$   
 $= 0,266 \text{ V}$

# Les solutions aqueuses



**La précipitation diminue le pouvoir oxydant de l'ion  $\text{Hg}^{2+}$ .**

Le couple  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg(l)}$  est présent dans l'électrode au calomel utilisée comme électrode de référence dans de nombreux dosages. Son potentiel ne dépend que de l'activité des ions chlorures en contact avec  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg(l)}$ .

# Les solutions aqueuses

## III.3. Titrage d'oxydo-réduction

Des transferts électroniques interviennent entre couples oxydants-réducteurs en solution aqueuse. Comme pour l'échange de  $H^+$  dans les réactions acides bases, ces transferts électroniques permettent un grand nombre de titrages en solution aqueuse.

### *III.3.1. Réalisation pratique*

Le titrant est placé dans une burette. La solution à titrer est dans un bécher. On introduit ensuite :

- Soit un couple d'électrodes reliées à un voltmètre pour réaliser un titrage potentiométrique
- Soit un indicateur coloré d'oxydoréduction pour détecter l'équivalence par colorimétrie.

# Les solutions aqueuses

## *III.3.1.1. Les électrodes utilisées*

- L'électrode indicatrice du transfert d'électron est une électrode de platine Pt. Elle indique le potentiel de Nernst de la solution.
- L'électrode de référence est une électrode au calomel.

## *III.3.1.2. Les titrants*

De nombreux composés peuvent servir pour préparer des solutions titrantes.

- Le permanganate de potassium  $\text{KMnO}_4$  :

Puissant oxydant  $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})=1,51 \text{ V}$  à  $\text{pH}=0$ , il sert en même temps d'indicateur coloré puisque sa forme oxydée  $\text{MnO}_4^-$  est violette et sa forme réduite  $\text{Mn}^{2+}$  incolore.

# Les solutions aqueuses

- Le dichromate de potassium  $K_2Cr_2O_7$  :  
 $E^\circ(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+})=1,33 \text{ V}$  à pH=0. Il ne peut pas lui-même servir d'indicateur coloré car faible changement de couleur entre la forme oxydée et la forme réduite. Il est surtout utilisé dans les oxydations de produits organiques (ex : DCO).
- Le periodate de sodium  $NaIO_4$  :  
 Ce sel libère en solution aqueuse l'ion  $IO_4^-$   
 $E^\circ( IO_4^-/IO_3^-)=1,60 \text{ V}$  à pH=0
- Le thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3$  :  
 Utilisé comme réducteur en iodométrie  $E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-})=0,09 \text{ V}$

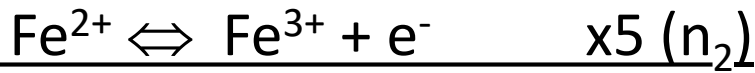


# Les solutions aqueuses

## III.3.2. Exemple de titrage : Dosage des ions $Fe^{2+}$ par $MnO_4^-$

Cette réaction met en jeu les couples  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  ( $E^\circ_1=1,51$  V) et  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  ( $E^\circ_2=0,77$  V)

Les potentiels sont très différents, cette réaction est quantitative. On peut calculer facilement sa constante d'équilibre obtenue à l'équivalence des potentiels.

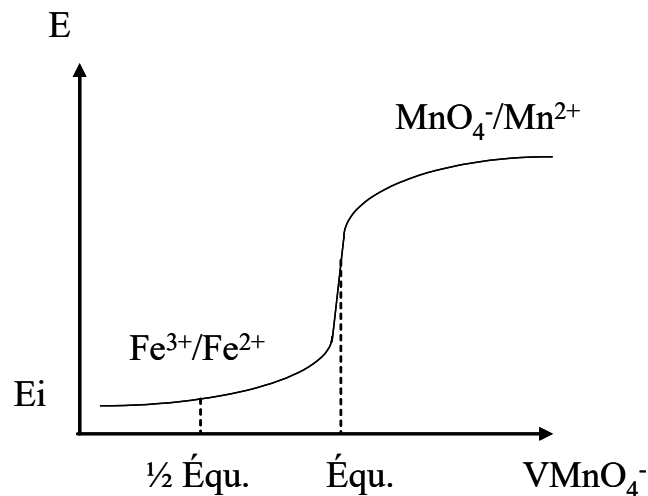
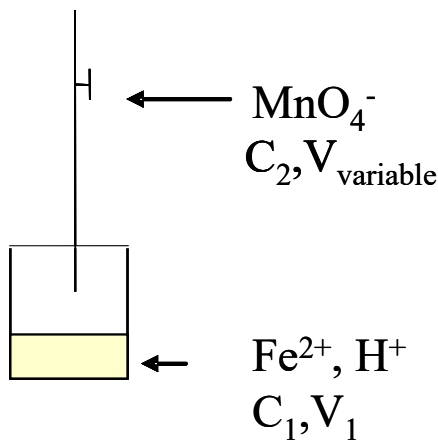


# Les solutions aqueuses

$$\text{Log Kr} = \frac{n_1 n_2}{0,059} (E_1^\circ - E_2^\circ) = \frac{5 \times 1}{0,059} (1,51 - 0,77) = 61,7$$

La réaction est totale et peut servir de dosage.

On dose  $V_1=10\text{ml}$  de  $\text{Fe}(\text{SO}_4)$  de concentration  $C_1=0,1$  mole/l en milieu acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) par  $\text{KMnO}_4$  à  $C_2=0,02$  mole/l. Quel est le volume équivalent ?



# Les solutions aqueuses

Le point à l'équivalence est défini par le volume  $V_e$  de l'oxydant  $\text{KMnO}_4$  ajouté dans les quantités stœchiométriques, à savoir :

$$\text{soit } n(\text{MnO}_4^-) = \frac{n(\text{Fe}^{2+})}{5} \quad C_2 V_e = \frac{C_1 V_1}{5} \quad \text{d'où } V_e = 10 \text{ ml}$$

# Les solutions aqueuses

A l'équivalence, on a égalité des potentiels :

$$E = 0,77 + 0,059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

Si la réaction de titrage s'écrit :



avec ox1, red1, ox2 et red2 solubles en milieu aqueux, alors à l'équivalence :

$$E_{\text{équivalence}} \approx \frac{n_1 E_1^\circ + n_2 E_2^\circ}{n_1 + n_2} \quad \text{en V}$$

# Les solutions aqueuses

## *III.3.3. Les indicateurs colorés d'oxydo-réduction*

Il s'agit de molécules organiques ou non organiques dont les formes oxydées et réduites n'ont pas la même couleur. Pour qu'il soit utilisable dans un titrage, un indicateur coloré doit avoir un potentiel standard intermédiaire entre celui de la solution à titrer et le titrant utilisé et il doit présenter un changement de couleur net lors du saut de potentiel à l'équivalence.



$$E = E_{\text{Inox/Inred}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{InOx}]}{[\text{InRed}]}$$

- La liaison covalente
- Polarisation des liaisons
- Structures à électrons délocalisés

## CHAPITRE III : STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES MOLÉCULES

# Structure électronique des molécules

## I. La liaison covalente

La liaison covalente est obtenue grâce à la **mise en commun de deux électrons** apportés par deux atomes. Comme pour l'atome isolé, on peut envisager deux modèles théoriques pour décrire le comportement des électrons dans une molécule : **le modèle de Lewis et le modèle Ondulatoire.**

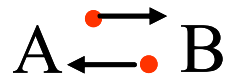
### I.1. Modèle de Lewis

#### *I.1.1 Définitions*

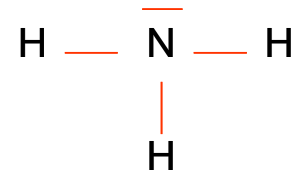
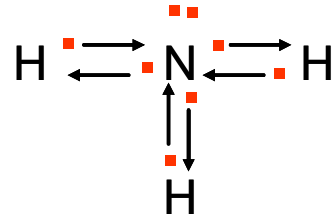
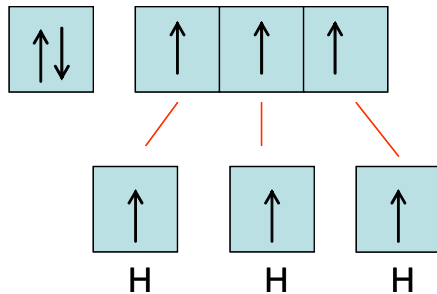
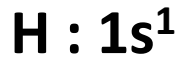
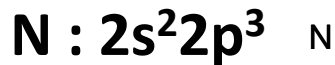
La liaison entre deux atomes est assurée par un **doublet** (paire) d'électrons qui est commun aux deux atomes, selon deux modes :

# Structure électronique des molécules

- **Covalence** proprement dite : chacun des deux atomes fournit un des électrons de sa couche externe (= valence) occupant seul une case quantique (électron impaire ou célibataire). Ces deux électrons s'apparient pour constituer le doublet commun aux deux atomes.



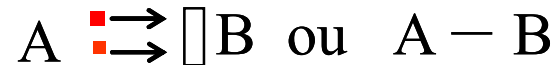
*Exemple : Constitution de la molécule d'ammoniac  $NH_3$*



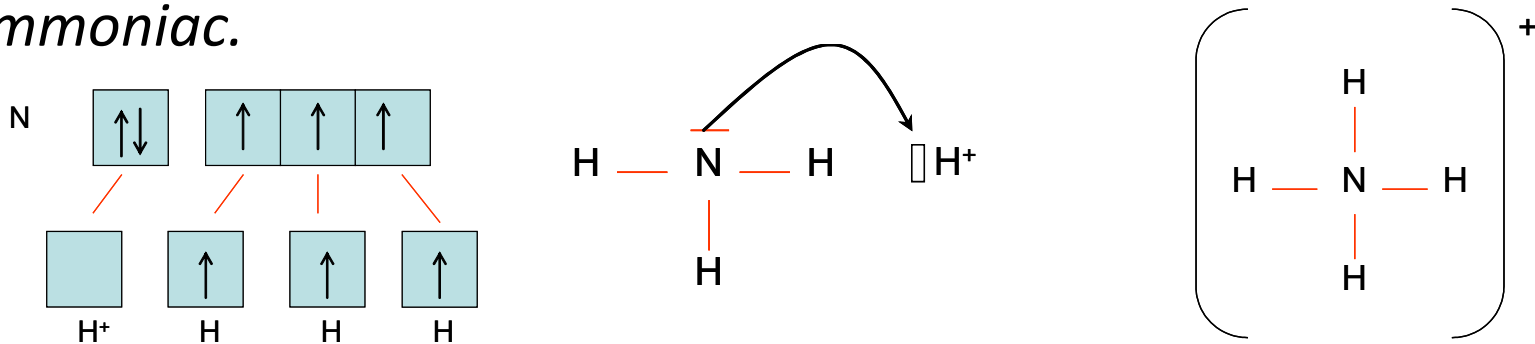


# Structure électronique des molécules

- **Coordinance** (ou coordination) : l'un des deux atomes (le donneur) fournit un doublet déjà constitué de sa couche externe, l'autre (accepteur) reçoit ce doublet dans une case vide de sa couche de valence (couche externe).



Exemple : Formation de l'ion ammonium  $NH_4^+$  à partir de l'ammoniac.

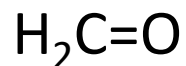


Les 4 liaisons N-H sont indiscernables, la charge cationique appartenant à l'ensemble de l'ion complexe.

# Structure électronique des molécules

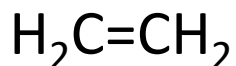
Dans le cas des liaisons multiples, il est possible que deux atomes mettent en commun non pas un mais deux ou trois doublets d'électrons : ils s'unissent dans une liaison double ou triple. L'une des liaisons est appelée **liaison  $\sigma$** , l'autre **liaison  $\pi$** .

Exemple :



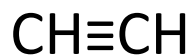
1  $\sigma$

1  $\pi$



1  $\sigma$

1  $\pi$



1  $\sigma$

2  $\pi$

# Structure électronique des molécules

On appelle la **valence d'un atome** le nombre de liaisons que peut échanger un atome : on dit aussi que c'est le nombre d'atomes d'hydrogène que l'on peut unir à cet atome.

Exemple : Atomes monovalents (H-H, H-F), atomes divalents (O=O, H-O-H), atomes trivalents (AlCl<sub>3</sub>), atomes tétravalents (CH<sub>4</sub>) ...

# Structure électronique des molécules

La **règle de l'octet** concerne les atomes ayant une couche externe avec plus de 4 **électrons**. Ces atomes tendent à se combiner de façon à avoir 8 électrons dans leur couche de valence, ce qui leur donne la même configuration électronique qu'un gaz rare (état **stable**). La règle est applicable aux éléments du groupe principal ([blocs s et p](#) du [tableau périodique](#)). Elle est utile en particulier pour des [non-métaux](#) tels que le [carbone](#), l'[azote](#), l'[oxygène](#) et les [halogènes](#) ainsi que les [métaux alcalins](#) et [alcalino-terreux](#). Elle est valable pour les périodes 1 et 2 du tableau périodique.

# Structure électronique des molécules

## 1.1.2. Notation de Lewis des molécules et des ions

Seule la couche électronique externe joue un rôle dans les réactions chimiques soit pour donner des électrons qu'elle comporte soit pour en accepter d'autres.

La notation de Lewis indique :

- Les paires d'électrons libres et liés autour de chaque atome
- Les électrons célibataires
- Les charges ioniques si il y en a
- Les lacunes électroniques (pas toujours si il y en a beaucoup)

| $\text{H}_2\text{O}$ (H : $s^1$ , O : $s^2p^4$ )                                                    | $\text{CH}_3\text{OH}$ (H : $s^1$ , O : $s^2p^4$ , C : $s^2p^2$ )                                                                                                                        | $\text{AlCl}_3$ (Al : $s^2p^1$ , Cl : $s^2p^5$ )                                                                                                                                                 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{H} \text{ --- } \overset{\text{---}}{\underset{\text{---}}{\text{O}}} \text{ --- } \text{H}$ | $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H} \text{ --- } \text{C} \text{ --- } \overset{\text{---}}{\underset{\text{---}}{\text{O}}} \text{ --- } \text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \overset{\text{---}}{\text{Cl}} \text{ --- } \overset{\text{---}}{\text{Al}} \text{ --- } \overset{\text{---}}{\text{Cl}} \\   \\ \overset{\text{---}}{\text{Cl}} \end{array}$ |

# Structure électronique des molécules

## I.2. Le modèle ondulatoire

Ce modèle de liaison est fondé sur deux idées essentielles :

- L'électron est décrit soit comme une particule, soit comme une onde,
- L'électron ne possède pas d'orbite géométriquement définie. On ne connaît que sa probabilité de présence à un instant  $t$  donné, autour du noyau.

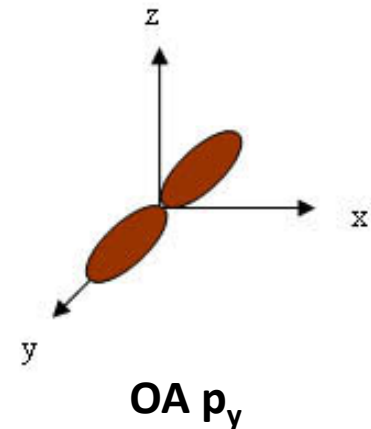
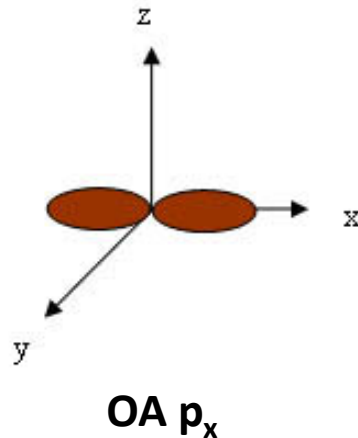
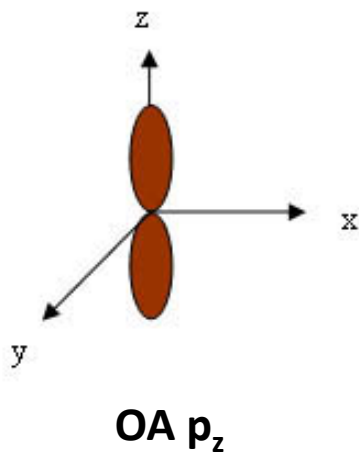
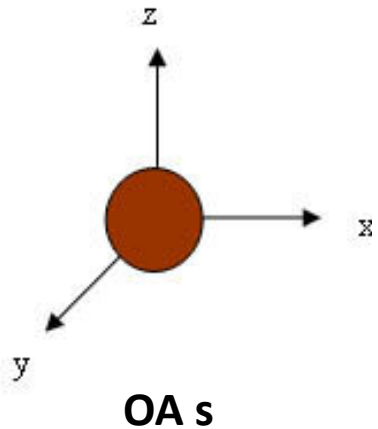
### *I.2.1. La fonction d'onde ou orbitale ( $\psi$ , OA)*

La fonction d'onde  $\Psi$  est une fonction des coordonnées d'espace qui définit l'état d'un électron. Cette fonction décrit le **lieu géométrique de probabilité de présence de l'électron**, le noyau de l'atome étant pris pour origine. Ce lieu géométrique est appelé orbitale atomique (OA). Cette OA ne peut être occupée que par 2 électrons au maximum, de spins opposés.

# Structure électronique des molécules

La géométrie du lieu varie en fonction de la nature de l'OA qui peut être s, p, d ou f.

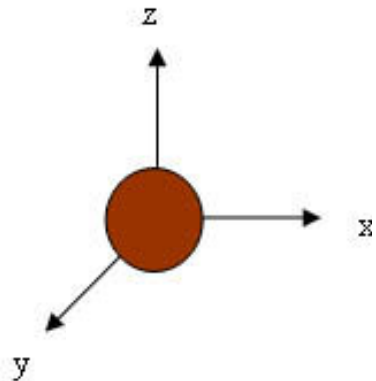
- Les OA s ont une symétrie **sphérique**. La probabilité de trouver l'électron varie de la même façon en fonction de la distance au noyau, quelle que soit la direction dans laquelle on s'éloigne.



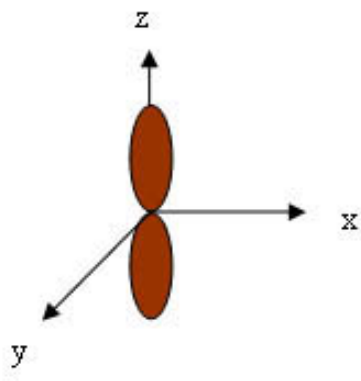
# Structure électronique des molécules

La géométrie du lieu varie en fonction de la nature de l'OA qui peut être s, p, d ou f.

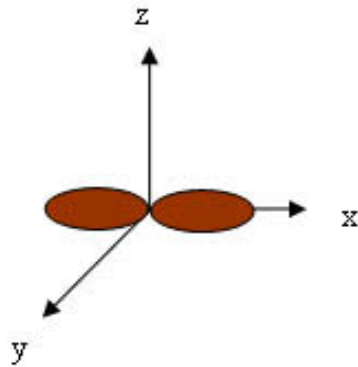
- Les orbitales **p** par contre sont **directionnelles**. La densité électronique correspondante est maximale dans une direction privilégiée et les 3 directions privilégiées des orbitales p sont les 3 axes orthogonaux d'un trièdre.



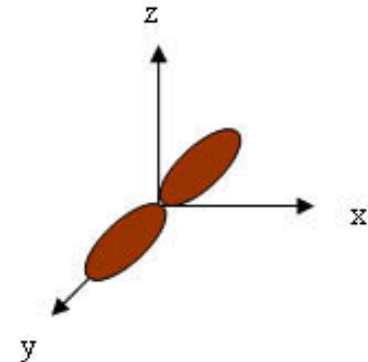
OA s



OA p<sub>z</sub>



OA p<sub>x</sub>



OA p<sub>y</sub>



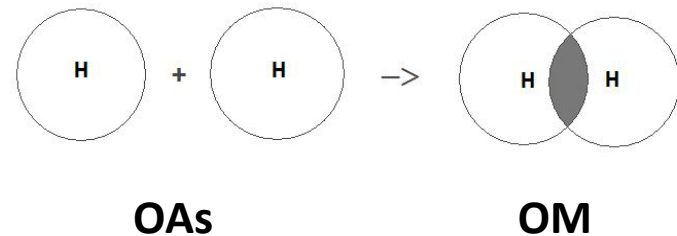
# Structure électronique des molécules

## 1.2.2. Formation des liaisons

Les liaisons se forment par recouvrement des OA dans lesquelles se trouvent les électrons appariés. On obtient, après recouvrement, une **orbitale moléculaire** (OM) englobant les deux noyaux et dans laquelle le doublet partagé a la plus grande probabilité de se trouver.

Si le recouvrement s'effectue de telle sorte que les deux OA mettent en commun leur axe de symétrie, qui devient aussi celui de l'OM, il s'agit d'une liaison  $\sigma$ .

La liaison est d'autant plus forte que la zone de recouvrement est grande. Dans le cas des orbitales p, l'axe de symétrie constitue donc une direction privilégiée pour la formation des liaisons.

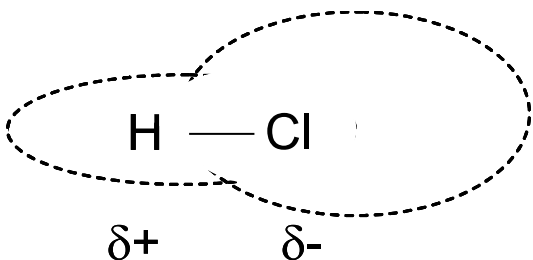


# Structure électronique des molécules

## II. Polarisation des liaisons

Lorsqu'une covalence unit deux atomes identiques, le doublet est partagé de façon symétrique (ex : H-H).

Si les deux atomes ne sont pas identiques (ex : H-Cl), celui qui est le plus électronégatif attire plus fortement le doublet. Le nuage électronique n'est pas symétrique : la liaison est dite **polarisée**. L'élément le plus électronégatif présente un excès de charges négatives.



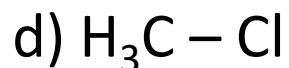
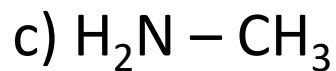
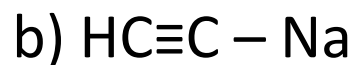
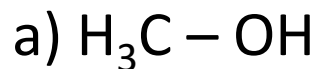
$0 \leq |\delta| \leq 1$   
 charge formelle

La molécule présente un pôle positif et un pôle négatif bien que la charge totale soit nulle.

La valeur de  $\delta$  dépend de la différence d'électronégativité entre les deux atomes.  $\delta$  s'exprime en unité électronique.

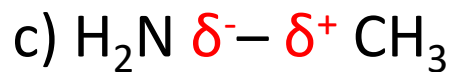
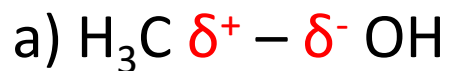
# Application

Placer les charges  $\delta^+$  et  $\delta^-$  exprimant la polarisation des liaisons entre le carbone et l'hétéroatome (autre que H) auquel il est lié.



# Application

Placer les charges  $\delta^+$  et  $\delta^-$  exprimant la polarisation des liaisons entre le carbone et l'hétéroatome (autre que H) auquel il est lié.



# Structure électronique des molécules

## II.1. Moment dipolaire

**Définition** : c'est le **moment électrique**  $\mu$  de la molécule polarisée.

Le moment dipolaire est une grandeur vectorielle : il possède une direction, un sens et un module. On le représente par une flèche parallèle à la liaison orientée conventionnellement du **pôle -** au **pôle +**.

$$\|\vec{\mu}\| = q \times d \quad \text{en C.m (q en C et d en m)}$$

$$\text{Ou } \|\vec{\mu}\| = 48 \times |\delta| \times d \quad \text{en Debye (D) et d en nm}$$

$|\delta|$  est la charge formelle portée par chaque atome, exprimée en unité électronique et d est la longueur de la liaison en nm

*Remarque* :  $1 \text{ D} = 10^{-29} / 3 \text{ C.m}$

$1 \text{ unité électronique} = 1 e^- = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

$\delta = q/e$

# Application

Calculer la valeur du moment électrique dans HCl.

$$|\delta| = 0,16 \text{ unité électronique}$$

$$d = 0,127 \text{ nm}$$

# Application

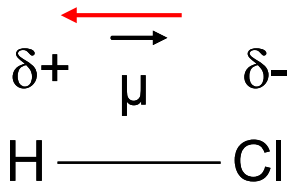
Calculer la valeur du moment électrique dans HCl.

$$|\delta| = 0,16 \text{ unité électronique}$$

$$d = 0,127 \text{ nm}$$

$$\mu = 0,16 \times 48 \times 0,127 = 0,97 \text{ D}$$

$$\text{ou } \mu = 0,16 \times 1,6 \cdot 10^{-19} \times 0,127 \cdot 10^{-9} / (10^{-29}/3) = 0,97 \text{ D}$$

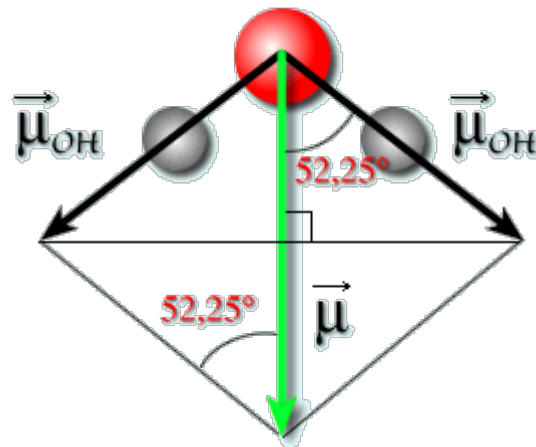


# Structure électronique des molécules

Dans le cas des molécules polyatomiques, formées de plusieurs liaisons, on peut attribuer un moment dipolaire à chacune des liaisons. Les moments dipolaires des diverses liaisons s'additionnent comme des vecteurs et leur résultante est le moment dipolaire de la molécule considérée globalement.

Remarque : l'électronégativité du carbone C, et de l'hydrogène H, étant proches, la liaison C-H est très peu polarisée (C ( $\delta^-$ ) – ( $\delta^+$ ) H)

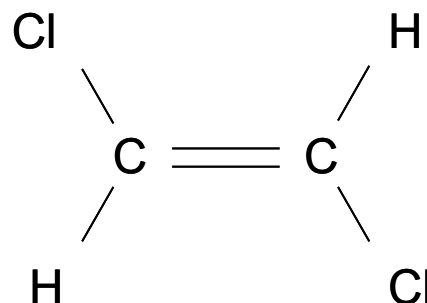
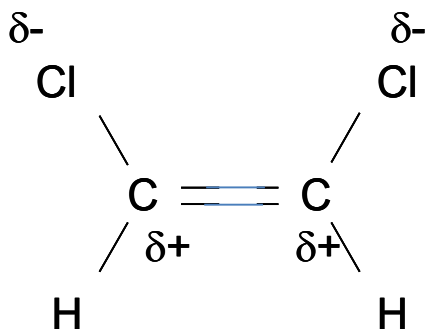
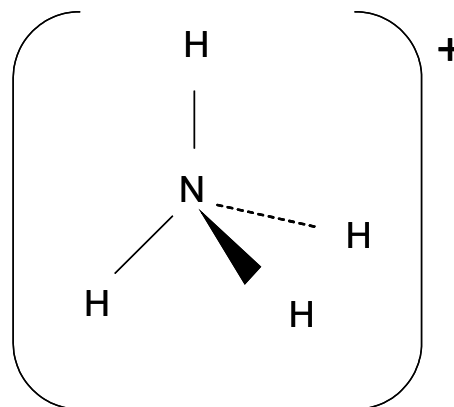
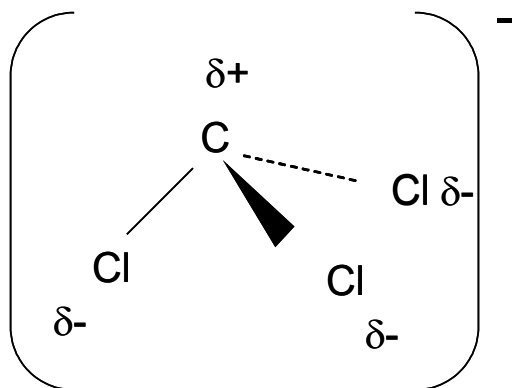
Exemple : H<sub>2</sub>O





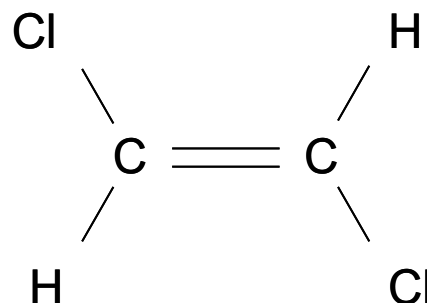
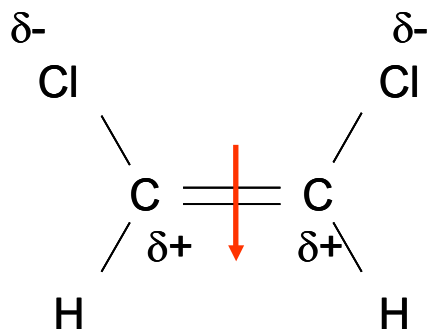
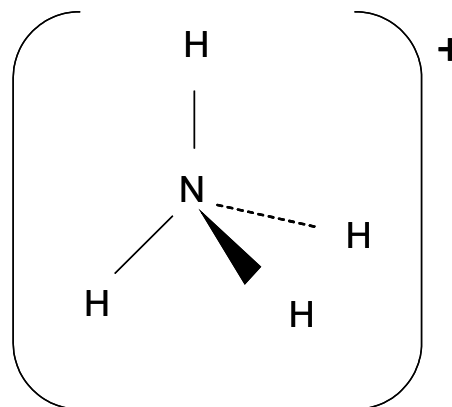
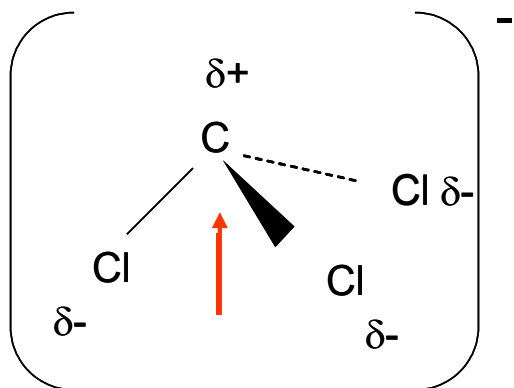
# Application

Le moment dipolaire des molécules ou ions suivants est-il nul ou non nul ? Dans le deuxième cas, comment est-il orienté ?



# Application

Le moment dipolaire des molécules ou ions suivants est-il nul ou non nul ? Dans le deuxième cas, comment est-il orienté ?



# Structure électronique des molécules

## II.2. Effet inductif

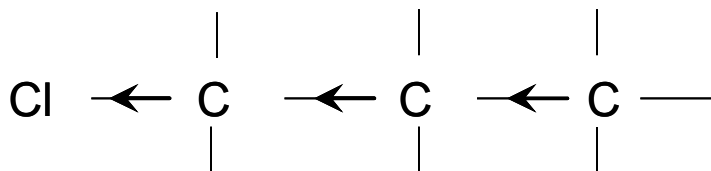
La polarisation d'une liaison se répercute aussi sur les liaisons voisines : elle décroît rapidement avec la distance (nulle au-delà de 3-4 liaisons).

Cette influence, exercée le long d'une chaîne covalente, est appelée **l'effet inductif**.

On distingue :

➤ L'effet inductif attractif = - I

C'est l'effet exercé par un élément plus électronégatif que le C (Substituants attractifs : les halogènes (F, Cl, Br, I) ; -OH ; -NH<sub>2</sub>)

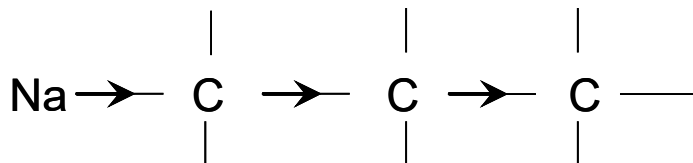


# Structure électronique des molécules

## II.2. Effet inductif

### ➤ L'effet inductif répulsif = + I

C'est l'effet exercé par un élément moins électronégatif que le C (Substituants répulsifs : les alkyles (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>...) ; les métaux)



# Structure électronique des molécules

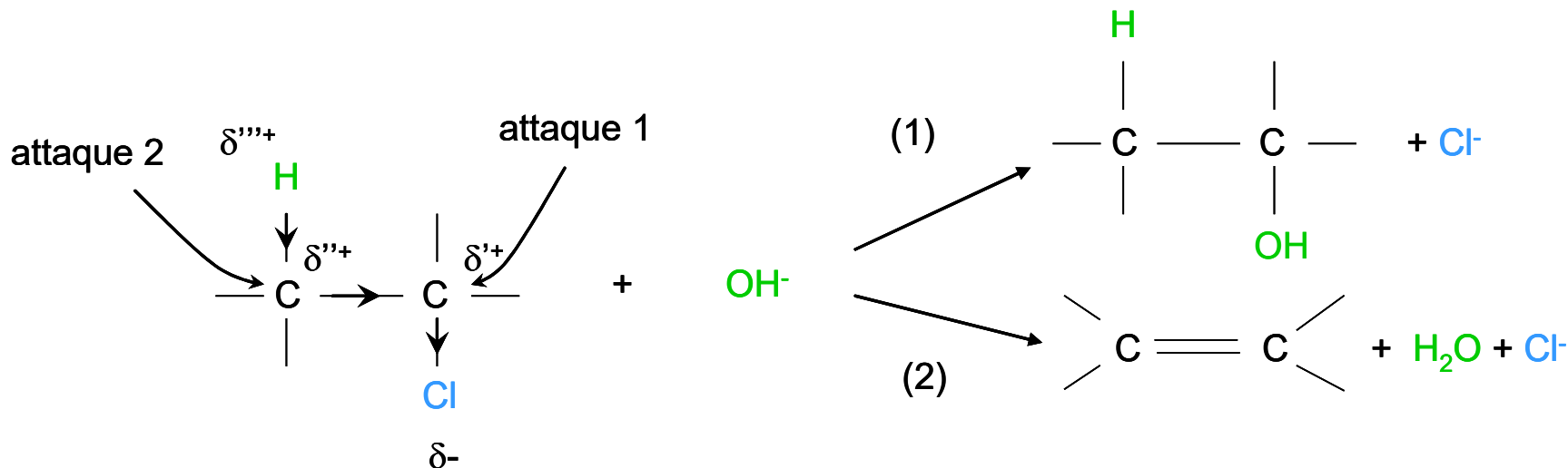
## II.3. Influence sur la réactivité

La polarisation et son prolongement par l'effet inductif jouent un rôle important dans la réactivité. Ils sont responsables de l'existence dans les molécules de sites **riches en électrons  $\delta^-$**  ou **déficitaires en électrons  $\delta^+$** .

Exemple : attaque de la soude sur un dérivé halogéné

# Structure électronique des molécules

## II.3. Influence sur la réactivité



(1) Substitution ; (2) addition

Habituellement, une base comme  $\text{OH}^-$  ne peut pas arracher d'atome d'hydrogène, H, fixé sur un carbone. Mais l'atome H est rendu labile (c'est-à-dire relativement facile à enlever sous sa forme  $\text{H}^+$ ) par l'effet inductif du chlore qui polarise un peu la liaison C – H.

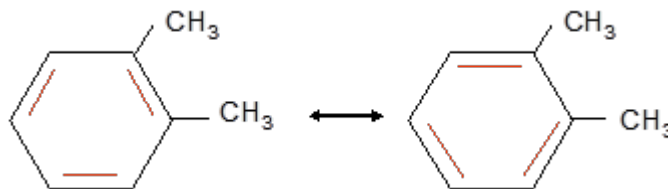
# Structure électronique des molécules

## III. Structures à électrons délocalisés

### III.1. Mésonérie

Pour certaines molécules, il existe plusieurs formes de Lewis qui diffèrent par la location des électrons  $\pi$  (doubles liaisons).

*Exemple : l'ortho - xylène*

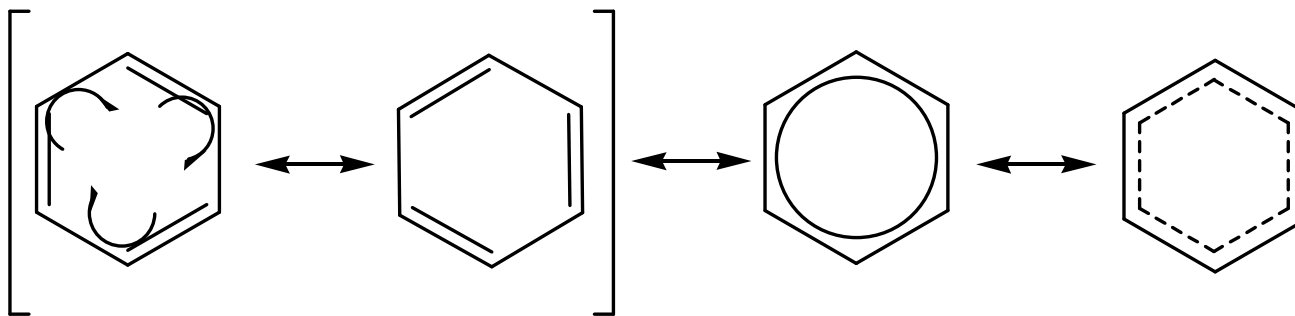


Aucune des deux formes ne décrit la structure réelle de la molécule. Ainsi l'expérience montre que les 6 liaisons C-C du cycle sont identiques et ne sont ni simples ni doubles. Une preuve, elles ont toutes la même longueur (0,146nm) intermédiaire entre celle d'une liaison simple (0,154nm) et celle d'une liaison double (0,135nm).

# Structure électronique des molécules

En fait les électrons  $\pi$  ne sont pas localisés sur 3 liaisons particulières du cycle mais délocalisés sur l'ensemble des 6 liaisons.

Ainsi on peut écrire plusieurs formes de Lewis. Ces formes sont dites **formes mésomères ou formes limites**. Ce sont des formes fictives qui n'existent pas physiquement. La forme réelle de la molécule est la moyenne entre toutes des formes limites toutefois il existe des formes plus probables que d'autres. Les formes mésomères sont séparées par  $\leftrightarrow$ .





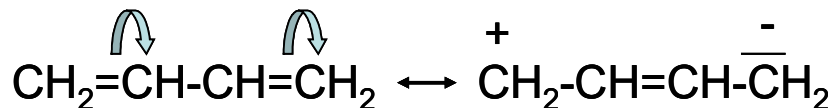
# Structure électronique des molécules

## III.2. Les systèmes conjugués

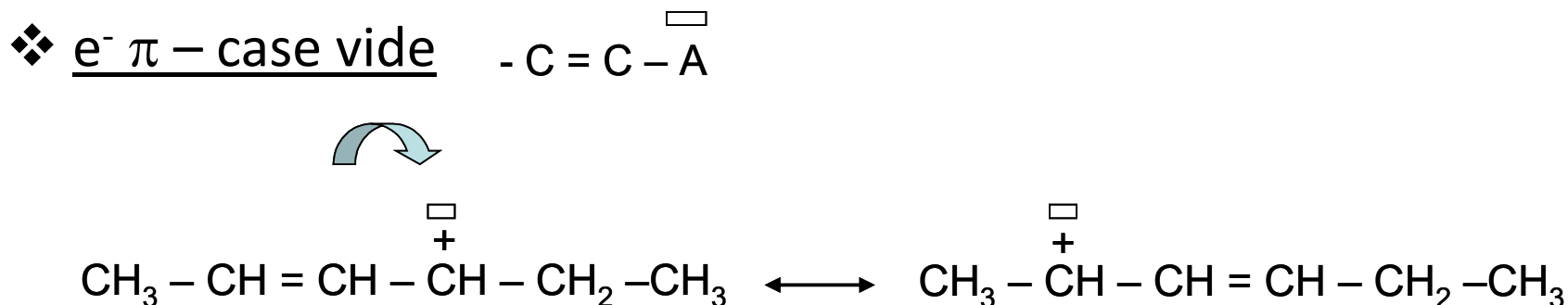
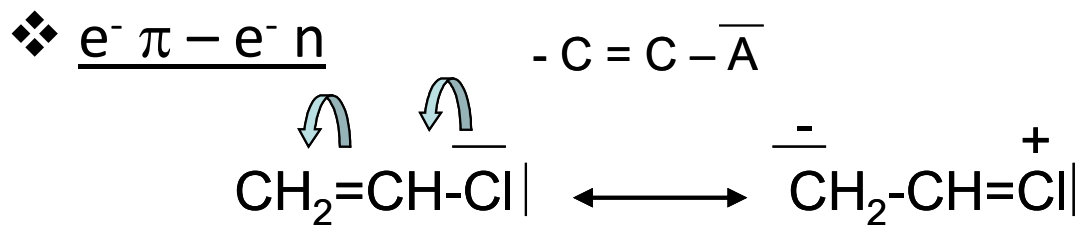
La délocalisation des électrons résulte de systèmes conjugués. Ces systèmes comportent en général deux (ou plusieurs) éléments structuraux particuliers : électrons  $\pi$ , électrons non liants  $n$ , case vides.

Les formes limites se déduisent les unes des autres en imaginant des déplacements fictifs d'électrons symbolisés par des flèches.

*Exemples :*



# Structure électronique des molécules



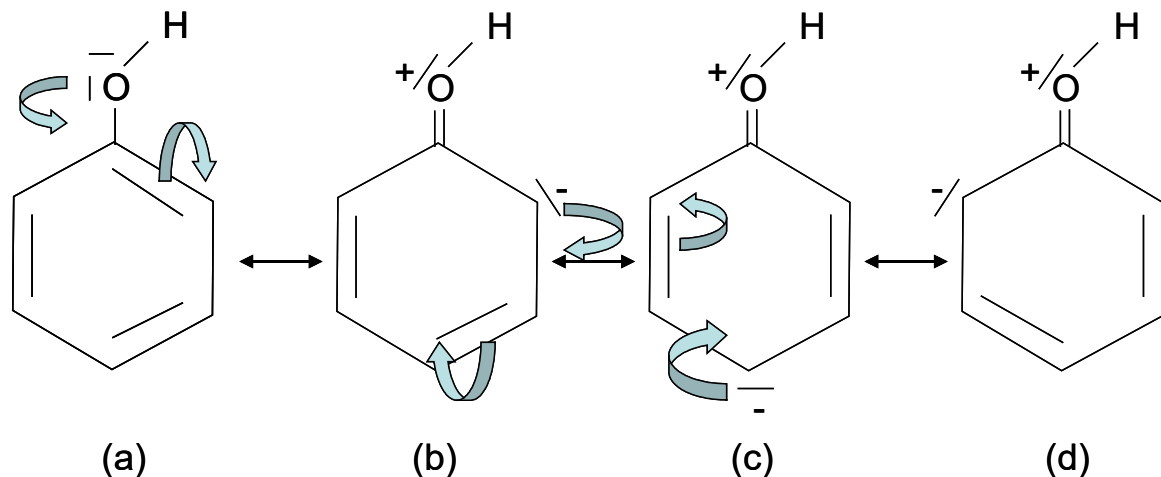
## ❖ Règles d'écriture des formes mésomères d'un composé :

- Ecrire la formule de Lewis la plus simple du composé étudié
- Laisser en place les noyaux des atomes et le squelette de liaisons simples
- Envisager le déplacement des doublets non liants et des liaisons multiples
- Compléter avec charges et lacunes électroniques

# Structure électronique des molécules

*Autre exemple : phénol*

Classement par ordre de stabilité = ordre d'énergie de la plus basse à la plus haute,  $a > c > b = d$



Ces déplacements d'électrons peuvent concerner un grand nombre de liaisons consécutives. Ils se succèdent et s'enchaînent tant qu'il y a alternance d'électrons  $\pi$  ou  $n$  et de liaisons simples. Mais deux liaisons simples consécutives constituent un obstacle infranchissable pour les électrons.

# Structure électronique des molécules

## III.3. Conséquences sur la réactivité

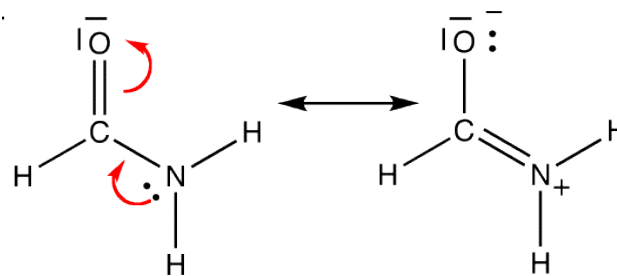
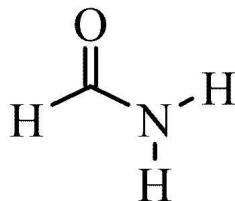
### III.3.1. L'effet mésomère

**Définition :** La délocalisation des électrons peut être responsable de l'existence de charge électrique  $\delta^+$  et  $\delta^-$  dans la molécule. C'est l'effet mésomère qui est favorisé par l'électronégativité des atomes liés.

- Effet mésomère +M (donneur) : Effet de la part d'une espèce qui cède des électrons au reste de la molécule
- Effet mésomère -M (accepteur) : Effet de la part d'une espèce qui accepte des électrons du reste de la molécule

# Structure électronique des molécules

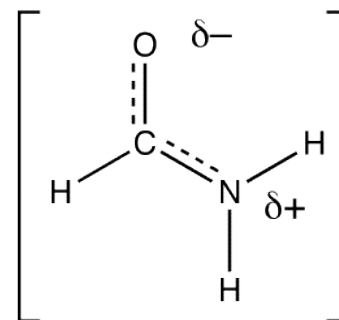
Exemple : formamide



Structures limites

Les charges (+) (notées aussi  $\delta^+$ ) et (-) (notées aussi  $\delta^-$ ) qui apparaissent après délocalisation des électrons, résultent d'un effet mésomère donneur de la part du groupe  $\text{NH}_2$  et accepteur de la part du groupe  $\text{C}=\text{O}$ .

On peut écrire la forme « moyenne »  
des deux formes mésomères :



# Structure électronique des molécules

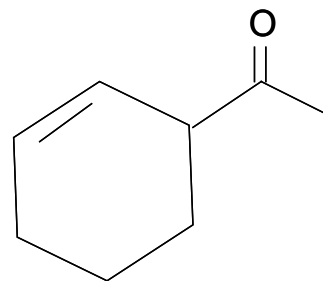
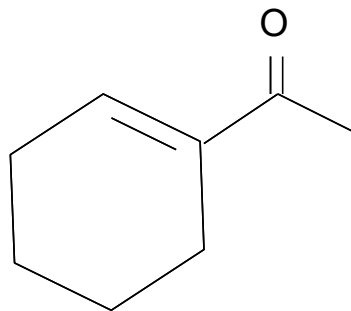
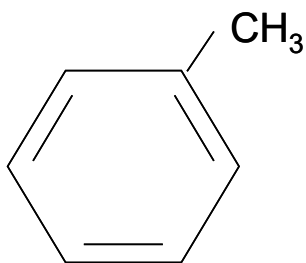
Les charges créées par l'effet mésomère et l'effet inductif peuvent être en conflit créant sur les mêmes sites des charges contraires. En général, l'effet mésomère l'emporte car les charges qu'il crée sont supérieures en valeur absolue.

On différencie:

- les substituants **attracteurs** (-M) : - NO<sub>2</sub>, - CN, -COOH ou - COO<sup>-</sup>, C=O
- les substituants **donneurs** (+M) : -OH, -NH<sub>2</sub>, -X (halogènes)

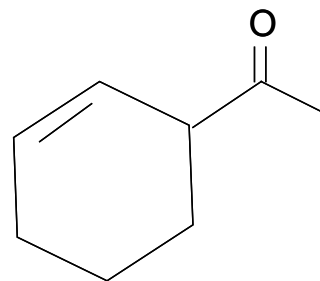
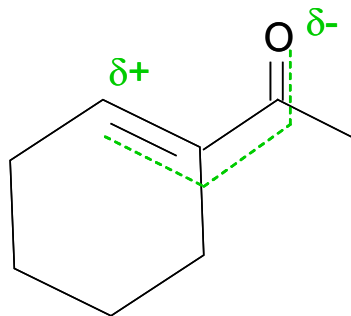
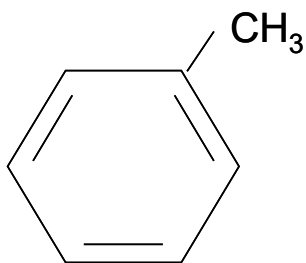
# Application

Existe-t-il un effet mésomère dans les structures suivantes ? Si oui, comment se traduit-il ?



# Application

Existe-t-il un effet mésomère dans les structures suivantes ? Si oui, comment se traduit-il ?



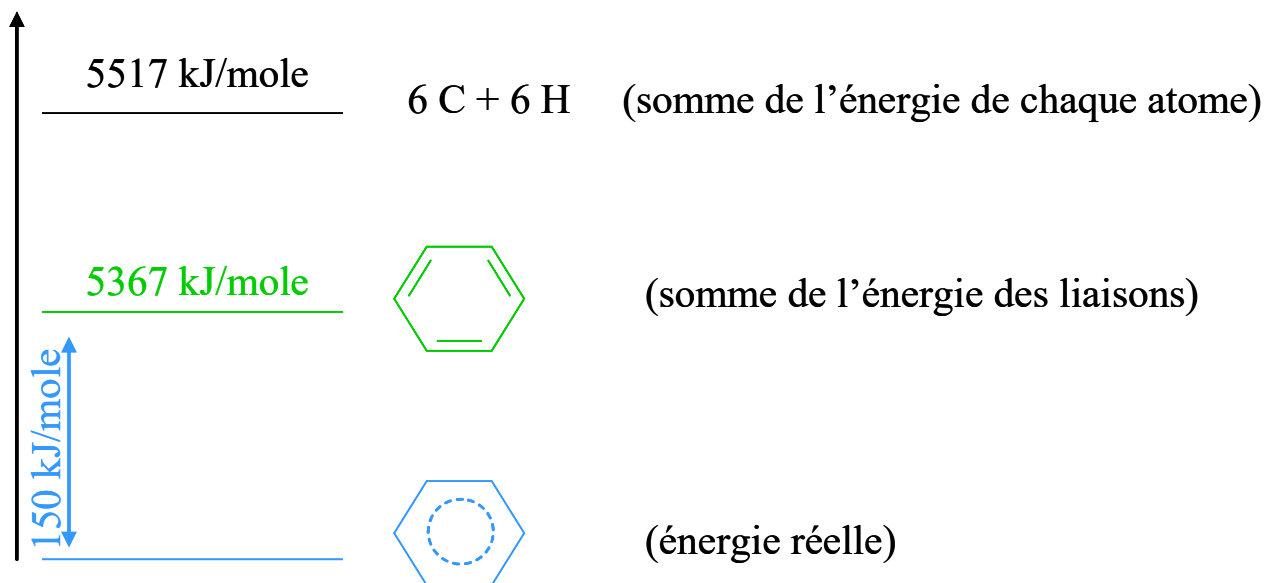


# Structure électronique des molécules

## III.3.2. Stabilisation

La délocalisation des électrons entraîne une **stabilisation** de la molécule. Pour une molécule à électrons délocalisés, la molécule réelle est toujours plus stable que ses formes limites.

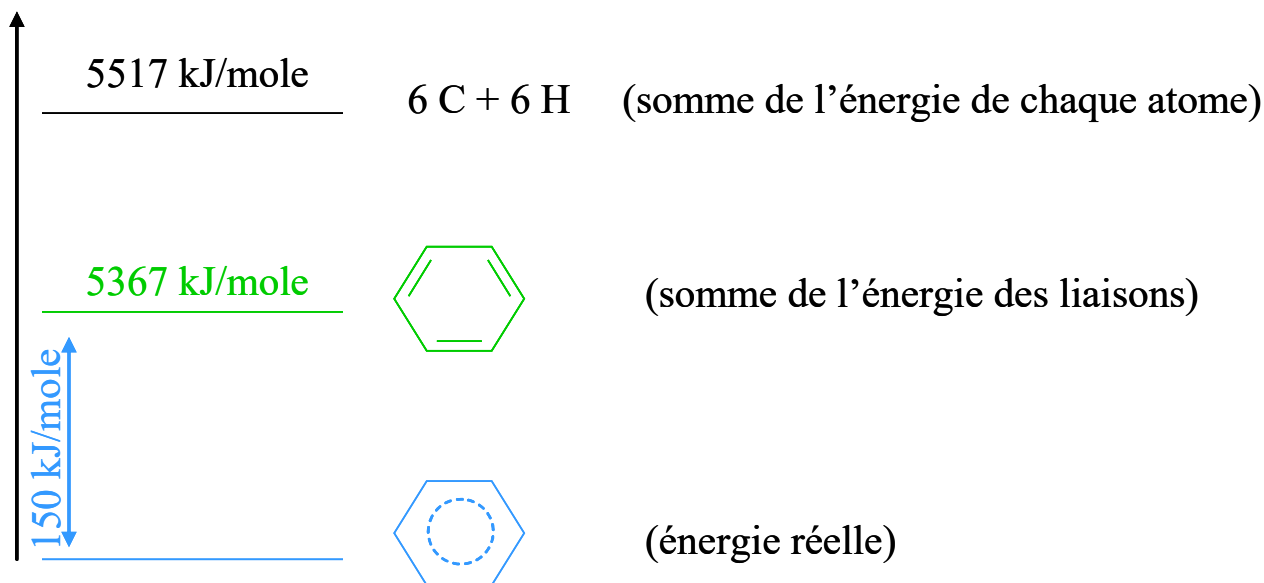
*Exemple* : le benzène



# Structure électronique des molécules

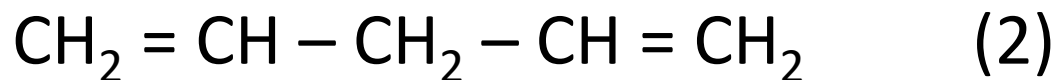
La différence d'énergie entre la **molécule de forme limite** et la **molécule réelle** à électrons délocalisés est appelée **énergie de résonance**. Ici :  $E_{\text{résonance}} = 150 \text{ kJ/mole}$

***Influence sur la réactivité*** : lors d'une réaction, la formation d'espèces avec électrons délocalisés est toujours favorisée.



## Exemples :

L'alcool  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$  peut donner par déshydratation soit :



Quel produit obtient – on majoritairement?

- Les réactions et leurs mécanismes
- Les alcanes
- Les alcènes
- Les alcools
- Les phénols
- Les aldéhydes et les cétones
- Les acides et leurs dérivés

## **CHAPITRE IV :**

# **CHIMIE ORGANIQUE**

# Chimie organique

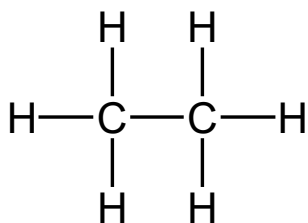
## I. Généralités

### I.1. Formules des composés organiques

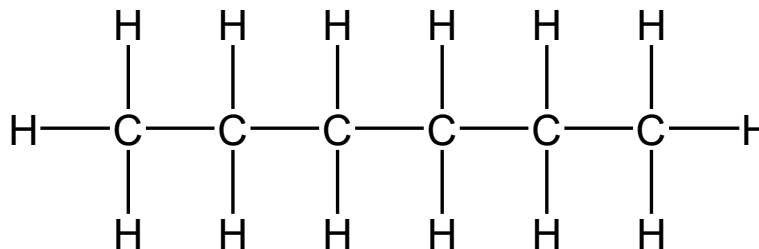
**Formule brute** : indique la composition en nombre d'atome dans la molécule ( $C_xH_yO_zN_t\dots$ )

**Formule plane semi-développée ou développée** : c'est la représentation de Lewis

*Exemples :*



Éthane  $C_2H_6$



L'hexane  $C_6H_{14}$

# Chimie organique

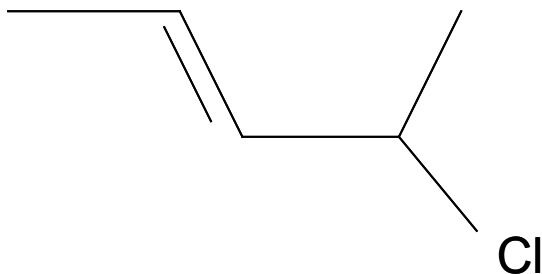
**Formule topologique** : les atomes de carbone ne sont pas représentés et l'enchaînement carboné est présenté en **zigzag**. Les atomes d'hydrogène sont supprimés.

*Exemple* : L'hexane



Dans cette représentation, on indique clairement les insaturations et les hétéroatomes en respectant la géométrie de la molécule.

*Exemple* :  $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHCl} - \text{CH}_3$



# Chimie organique

## I.2. Les groupements fonctionnels

On note R=alkyl,  $C_nH_{2n+1}$

La nomenclature des alkyls découle de celle des alcanes (méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, heptyle, octyle...).

La classe d'un groupement alkyle désigne le nombre de substituants carbonés portés par l'atome de carbone possédant la valence libre.

- S'il est lié au plus à un atome de carbone, il est dit **primaire**
- S'il est lié au plus à deux atomes de carbone, il est dit **secondaire**
- S'il est lié au plus à trois atomes de carbone, il est dit **tertiaire**

# Chimie organique

On définit également le degré de ramification d'un groupement alkyl :

- Si la chaîne est linéaire, le groupement est dit **normal** (n)
- Si la chaîne est fourchue avec deux branches, le groupement est dit **iso** (i)
- Si la chaîne est fourchue avec trois branches, le groupement est dit **tertio** (t)

Exemples :

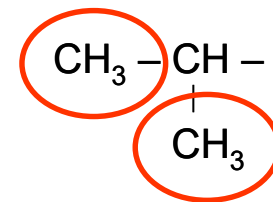
-Groupements primaires :

éthyle : - CH<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub>

n-propyle : - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub> (ou CH<sub>3</sub> - (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> -)

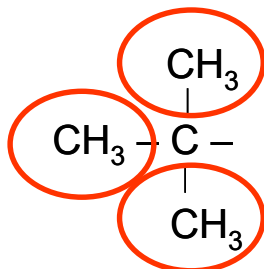
-Groupements secondaires :

méthyle-éthyle, appelé aussi iso propyle

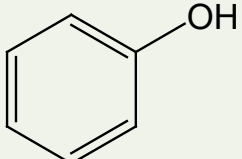


-Groupements tertiaires :

2 - méthylpropyle, appelé aussi tertio-butyle





|                    |                                                                                     |                    |                                                                              |
|--------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| Alcane             | $C_nH_{2n+2}$                                                                       | Nitrile            | $R-C\equiv N$                                                                |
| Alcène             | $C_nH_{2n}$                                                                         | Thiol              | $R-SH$                                                                       |
| Alcynes            | $C_nH_{2n-2}$                                                                       | Ether              | $R-O-R'$                                                                     |
| Dérivé halogéné    | $R-X$                                                                               | Amide              | $  \begin{array}{c}  R-C-NH_2 \\     \\  O  \end{array}  $                   |
| Alcool             | $R-OH$                                                                              | Ester              | $  \begin{array}{c}  R-C-OR' \\     \\  O  \end{array}  $                    |
| Amine              | $R-NH_2$                                                                            |                    |                                                                              |
| Aldehyde           | $  \begin{array}{c}  R-C-H \\     \\  O  \end{array}  $                             | Halogénure d'acide | $  \begin{array}{c}  R-C-X \\     \\  O  \end{array}  $                      |
| Acide carboxylique | $  \begin{array}{c}  R-C-OH \\     \\  O  \end{array}  $                            | Anhydre d'acide    | $  \begin{array}{c}  R-C-O-C-R \\     \quad    \\  O \quad O  \end{array}  $ |
| Phénol             |  | Cétone             | $  \begin{array}{c}  R-C-R' \\     \\  O  \end{array}  $                     |

## II. Les réactions et leur mécanisme

Une réaction se produit lorsque la mise en présence de certaines substances ou la modification des conditions opératoires entraîne la formation d'un système plus stable que celui des corps initiaux.

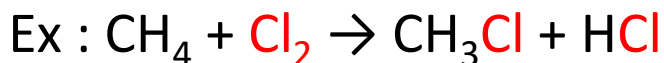
Une réaction consiste en la rupture de certaines liaisons et la formation de nouvelles liaisons en vue d'aboutir à l'arrangement le plus stable des atomes en présence.

### II.1. Classification des réactions organiques selon leur bilan

Il existe 4 catégories de réactions :

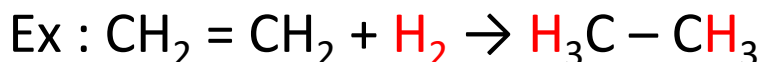
# Chimie organique

- Substitution : un atome (ou groupe d'atome) en remplace un autre dans la molécule initiale :

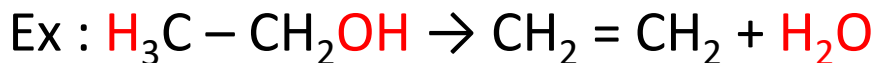


Un chlore a remplacé un hydrogène dans la molécule de méthane

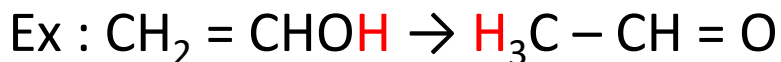
- Addition : une molécule se scinde en deux fragments qui se fixent sur une autre molécule :



- Elimination : une molécule perd certains de ses atomes et il en résulte la création d'une liaison supplémentaire (liaisons multiples, cyclisation...) :

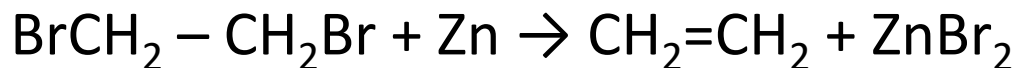


- Réarrangement (ou transposition) : certains atomes ou groupes d'atomes changent de place dans la molécule :



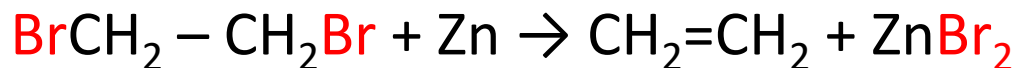
# Application

A quel type appartiennent les réactions suivantes ?



# Application

A quel type appartiennent les réactions suivantes ?



Élimination



substitution



addition

# Chimie organique

## II.2. Aspects énergétiques de la réaction

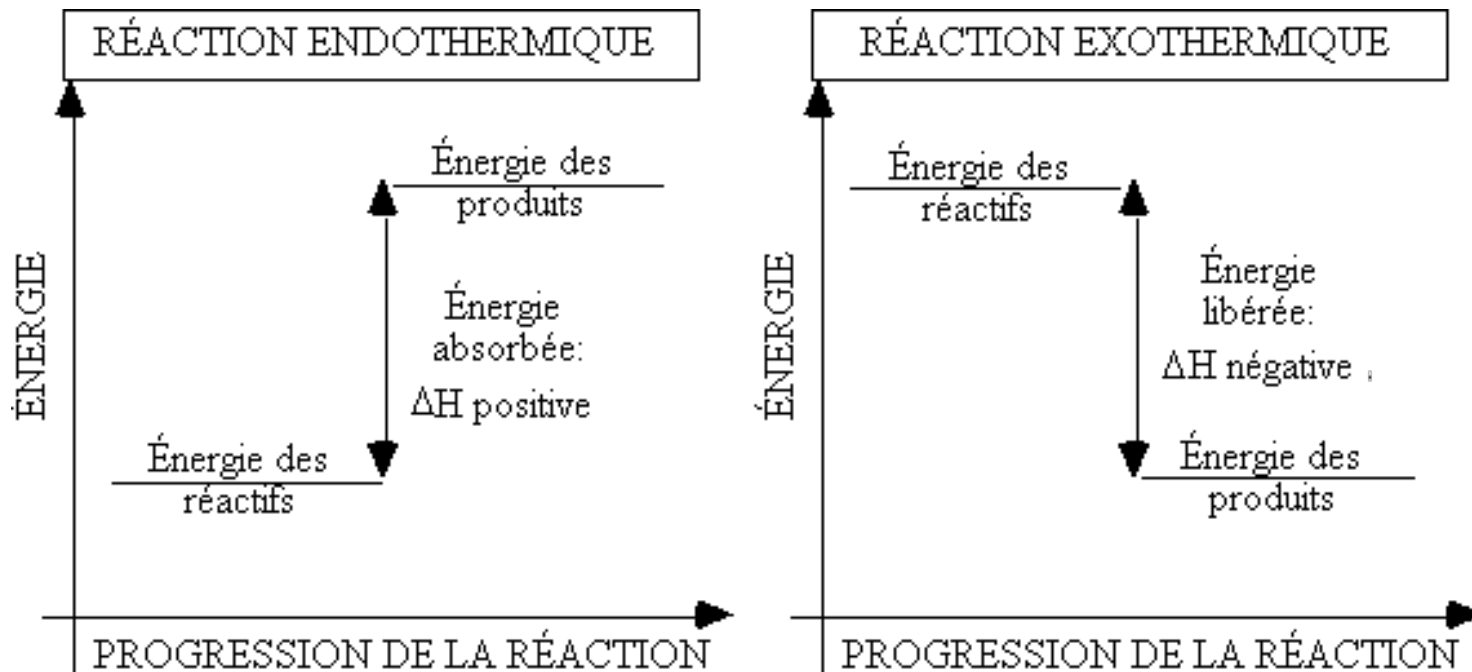
### *II.2.1. L'énergie de réaction*

Les réactions s'accompagnent presque toujours d'échange d'énergie entre le système en réaction et l'extérieur. En effet, les produits de réaction ne contiennent habituellement pas la même quantité d'énergie que les réactifs de départ et la différence est cédée ou empruntée à l'environnement. La forme d'énergie le plus souvent échangée est de la **chaleur**.

**Réaction exothermique** : si l'énergie est cédée par la réaction, on affecte alors le signe – à cette quantité d'énergie.

**Réaction endothermique** : si l'énergie est absorbée par la réaction, on affecte alors le signe + à cette quantité d'énergie.

# Chimie organique



**Réaction exothermique** : si l'énergie est cédée par la réaction, on affecte alors le signe  $-$  à cette quantité d'énergie.

**Réaction endothermique** : si l'énergie est absorbée par la réaction, on affecte alors le signe  $+$  à cette quantité d'énergie.

# Chimie organique

## II.2.2. L'énergie de réaction

Pour qu'une réaction ait effectivement lieu de façon spontanée, il faut que l'énergie du système diminue (produits plus stables que les produits de départ) mais il faut aussi que la vitesse de la réaction ne soit pas nulle.

*Exemple : Les combustions sont spontanément possibles à T°C ordinaire mais leur vitesse est nulle, elles n'ont donc pas lieu. En revanche, une fois amorcée par une élévation de température même très locale (étincelle), elles se produisent de façon autonomes.*

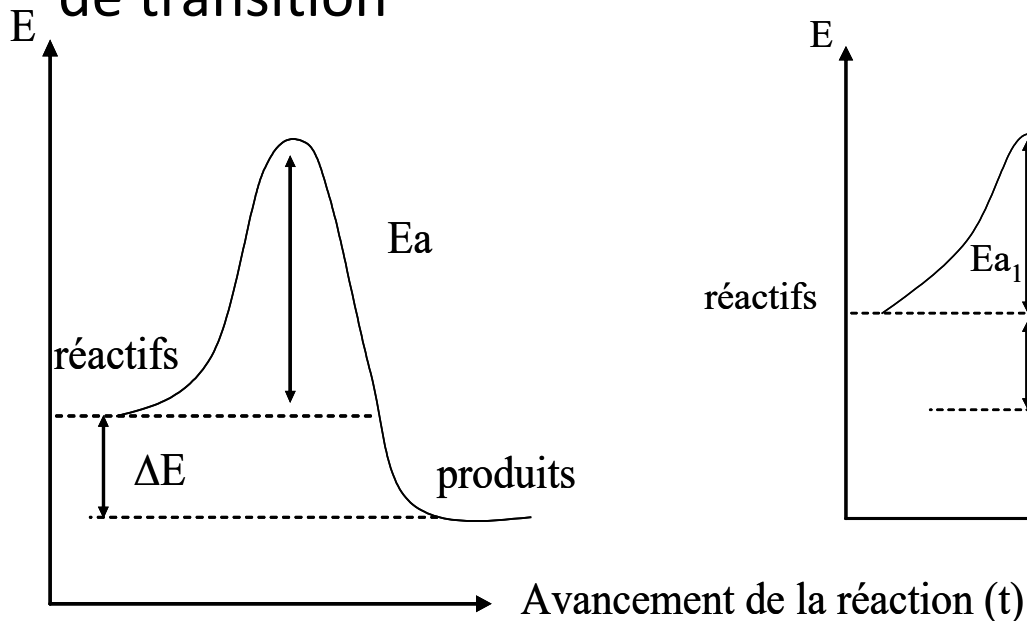
Le système passe donc par un état de transition dans lequel son énergie est supérieure à celle de l'état initial. Cette différence d'énergie est appelée **l'énergie d'activation (E<sub>a</sub>)**. Cet état n'est pas stable.



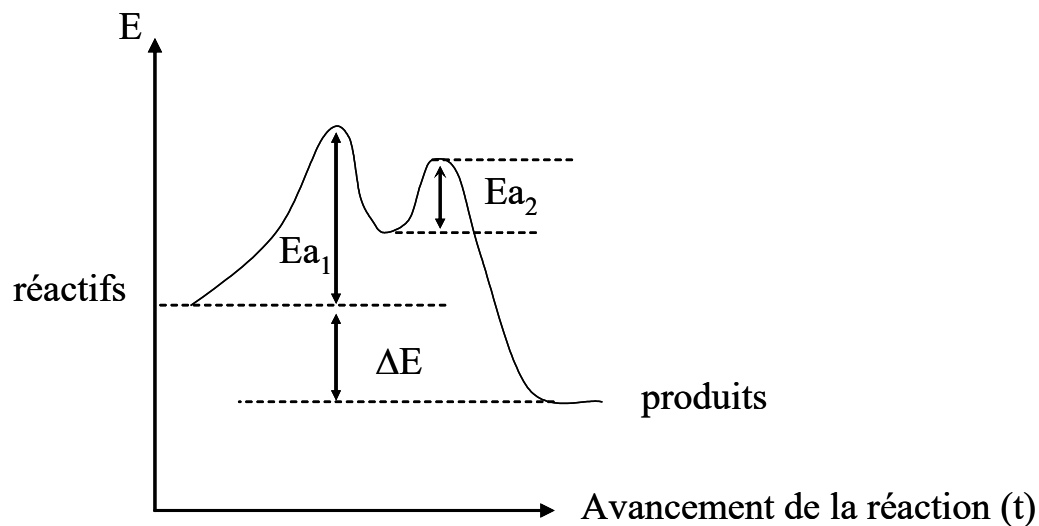
# Chimie organique

## II.2.3. Profils énergétiques des réactions (réaction exothermique)

Réaction élémentaire :  
 réaction qui s'effectue en  
 un seul acte : soit un état  
 de transition



Réactions complexes :  
 plusieurs états de transition



# Chimie organique

## *II.2.4. Loi de vitesse*

La vitesse d'une réaction se définit par la diminution au cours du temps de la concentration des réactifs de départ ou par l'augmentation de la concentration des produits.

Pour la réaction :  $\nu_A \mathbf{A} + \nu_B \mathbf{B} \rightarrow \mathbf{Produits}$

on a  $v = k[A]^m[B]^n$

avec  $k = B e^{-E_a / RT}$

**lois d'Arrhénius**

k étant la constante de vitesse

B= constante différente pour chaque réaction

E<sub>a</sub>= énergie d'activation

R = constante des gaz parfaits = 8,314 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>

T= température absolue en K

# Chimie organique

## *II.2.4. Loi de vitesse*

La vitesse d'une réaction se définit par la diminution au cours du temps de la concentration des réactifs de départ ou par l'augmentation de la concentration des produits.

Pour la réaction :  $\nu_A \mathbf{A} + \nu_B \mathbf{B} \rightarrow \mathbf{Produits}$

on a  $v = k[A]^m[B]^n$

avec  $k = B e^{-E_a / RT}$

**lois d'Arrhénius**

k étant la constante de vitesse

Les exposants **m** et **n** sont les **ordres partiels** de la réaction par rapport aux réactifs A et B.

La somme **m+n** est l'**ordre global** de la réaction.

# Chimie organique

## *II.2.4. Loi de vitesse*

La vitesse d'une réaction se définit par la diminution au cours du temps de la concentration des réactifs de départ ou par l'augmentation de la concentration des produits.

Pour la réaction :  $\nu_A \mathbf{A} + \nu_B \mathbf{B} \rightarrow \mathbf{Produits}$

on a  $v = k[A]^m[B]^n$

avec  $k = B e^{-E_a / RT}$

### lois d'Arrhénius

Les valeurs de m et n ne peuvent être déterminées qu'expérimentalement et si elles sont égales aux coefficients stœchiométriques de la réaction, la **réaction est élémentaire**.

Si la **réaction est complexe**, l'une de ses étapes est en générale moins rapide que les autres : elle joue le rôle d'étape cinétique déterminante.

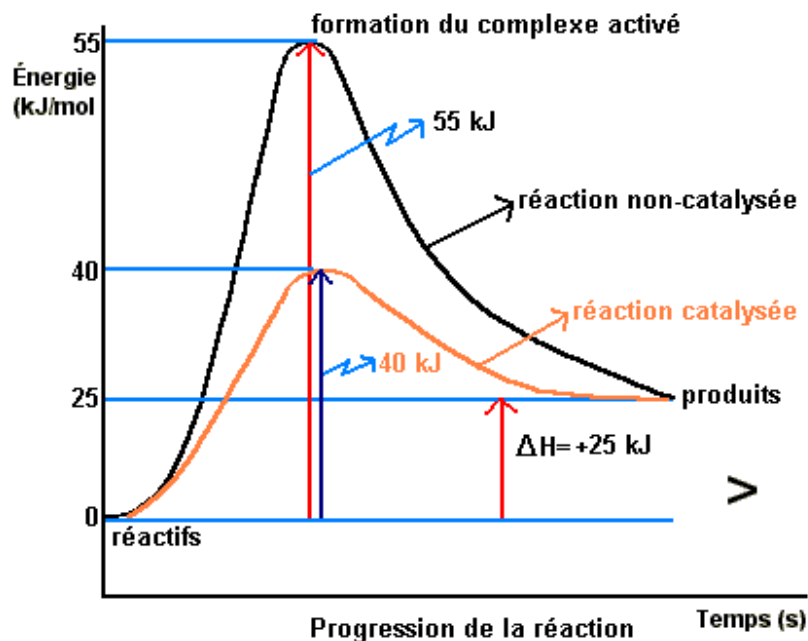
# Chimie organique

## II.2.5. La catalyse

Un catalyseur est un corps qui, par sa présence dans un système, accélère la transformation, sans participer à son bilan et sans être modifié. Il peut donc resservir.

Un catalyseur n'apporte pas d'énergie mais sa présence abaisse l'énergie d'activation de la transformation. La réaction est donc plus rapide.

Exemple de la catalyse d'une réaction endothermique :



# Chimie organique

## II.3. Aspects électroniques de la réaction

Cet aspect concerne le processus de rupture et de formation des liaisons. Il s'intéresse donc au sort des électrons qui formaient une liaison et au sort des électrons formant les nouvelles liaisons.

### *II.3.1. Réactions homolytiques (ou radicalaires)*

#### ➤ Rupture homolytique :

C'est le partage systématique du doublet commun de la valence, chaque atome conservant un électron :



Formation de deux radicaux libres

# Chimie organique

## ➤ Formation de liaisons :

- Réunion de deux radicaux mettant en commun deux électrons célibataires pour former une liaison de covalence



- Réaction entre un radical et une molécule pour donner un nouveau radical et une nouvelle molécule par attaque d'une liaison  $\sigma$ .



# Chimie organique

## II.3.2. Réactions hétérolytiques

### ➤ *Les mécanismes :*

-Rupture hétérolytique : c'est un processus dissymétrique, le doublet de covalence est conservé par le plus électronégatif des deux atomes, l'autre est alors porteur d'une case vide.



-Formation de liaison : formation d'une liaison de coordinence, c'est-à-dire mise en commun d'un doublet apporté par un des deux atomes et d'une case vide apportée par l'autre atome.





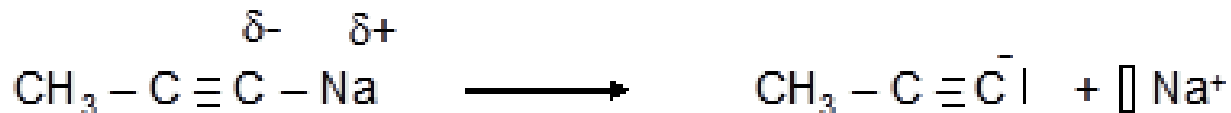
# Chimie organique

## ➤ *Les carbocations et carbanions :*

Parmi les intermédiaires des réactions hétérolytiques, les carbocations et les carbanions jouent un rôle particulièrement important.

-Carbanion : un carbanion est un anion dont la charge négative est portée par un atome de C. Il est obtenu par la rupture hétérolytique d'une liaison C – Y, Y étant moins électronégatif que C (Y=métal très souvent).

*Exemple :*

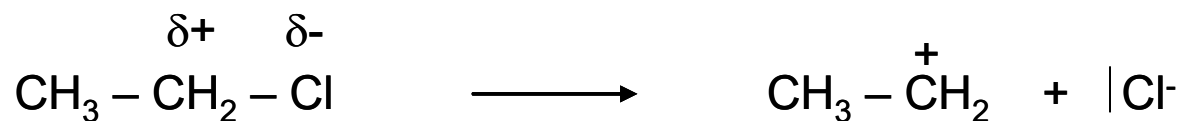


Le carbone porte donc aussi un doublet non liant.

# Chimie organique

-Carbocation : un carbocation est un cation dont la charge positive est portée par un atome de C. Il est obtenu par la rupture hétérolytique d'une liaison entre un carbone et un atome plus électronégatif que lui, un halogène par exemple.

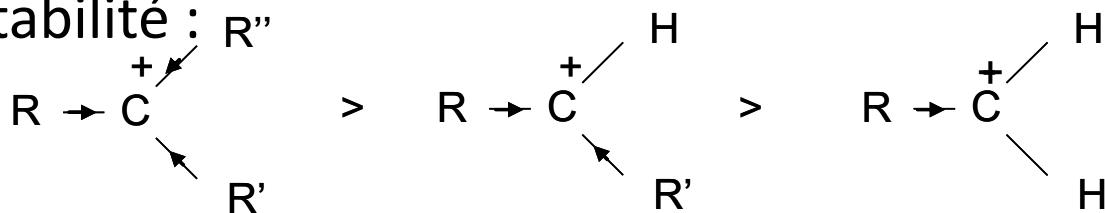
*Exemple :*



Le doublet de la liaison rompue demeure sur l'atome le plus électronégatif de sorte que le carbocation possède aussi une case vide.

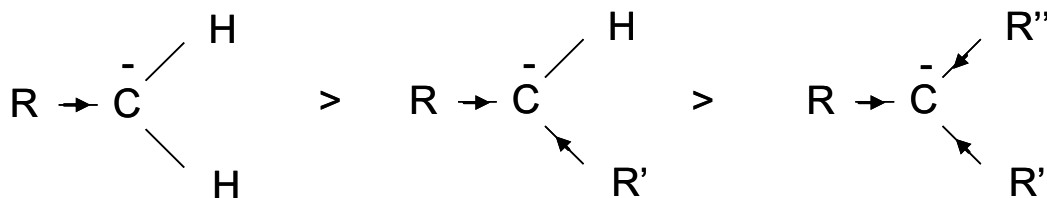
# Chimie organique

-Stabilité : Les carbocations et les carbanions sont habituellement des intermédiaires instables dont la durée de vie est très courte. Un carbocation est d'autant plus stable qu'il est entouré de groupes donneurs d'électrons (ex : alkyl). Donc par ordre de stabilité :



Tertiaire > Secondaire > Primaire

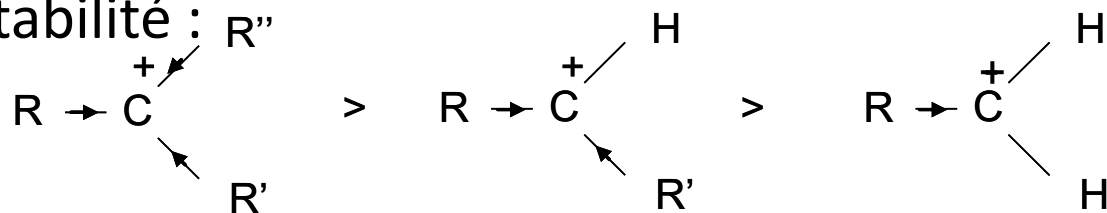
Un carbanion est d'autant plus stable que la charge négative du carbone tend à diminuer en valeur absolue. Par ordre de stabilité :



Primaire > Secondaire > Tertiaire

# Chimie organique

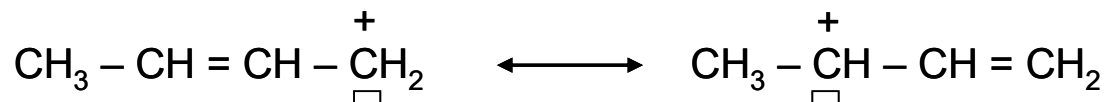
-Stabilité : Les carbocations et les carbanions sont habituellement des intermédiaires instables dont la durée de vie est très courte. Un carbocation est d'autant plus stable qu'il est entouré de groupes donneurs d'électrons (ex : alkyl). Donc par ordre de stabilité : R''



Tertiaire > Secondaire > Primaire

La résonance peut aussi être un facteur de stabilisation.

*Exemple :*



# Chimie organique

## ➤ *Electrophilie et nucléophilie :*

-Electrophile : un réactif électrophile est un réactif porteur d'une case vide (ou pouvant se libérer) qui a besoin d'un doublet d'électron apporté par un autre réactif pour se lier.

*Exemple* : cations et carbocation

-Nucléophile : un réactif nucléophile est un réactif qui possède les électrons nécessaires à la formation d'une liaison. Il réagit donc préférentiellement sur des sites de faible densité électronique ( $\delta^+$ ).

*Exemple* : anions et carbanions



# Chimie organique

## III.2. Caractère physique

- Les liaisons C – C et C – H étant très faiblement polarisées ou non, les alcanes sont dits **apolaires** (absence de moment dipolaire).
- Lorsque l'on examine une série d'alcanes  $C_nH_{2n+2}$  en fonction de  $n$ , les constantes physiques augmentent avec  $n$ . A  $n$  donné, les constantes diminuent lorsque la ramification augmente.

*Exemple :*

$n < 5$                     *gaz*            *exemple :  $T^\circ$  ébullition du méthane =  $-164^\circ C$*

$5 < n < 15$             *liquide*       *exemple :  $T^\circ$  ébullition du pentane =  $35^\circ C$*

$n > 15$                 *solide*        *exemple :  $T^\circ$  fusion de  $C_{17}H_{36}$  =  $22^\circ C$*

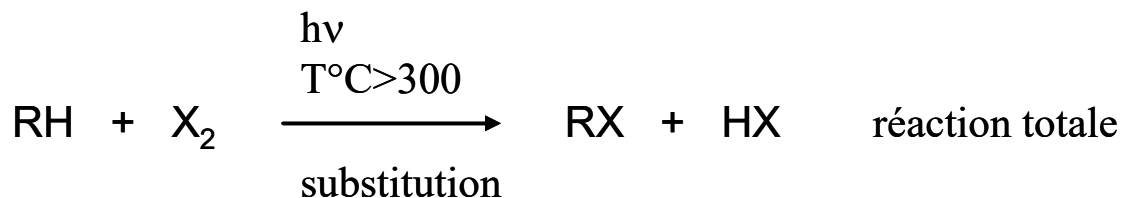
Les alcanes sont insolubles dans l'eau mais sont solubles dans des solvants apolaires comme eux. Ils ont une densité inférieure à 1 (ce qui explique la formation d'une pellicule de faible épaisseur à la surface de l'eau lors de pollutions de type marée noire).

# Chimie organique

## III.3. Réactivité

Les liaisons C – C et C – H étant faiblement polarisées, elles sont difficiles à rompre. Les alcanes sont donc très stables et peu réactifs.

### *III.3.1. Réaction avec les halogènes*



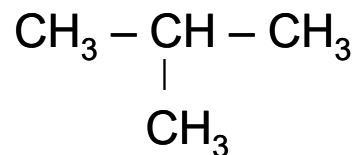
Avec X = Br, Cl ou I (réaction différente dans le cas des autres halogènes)

La réaction avec les halogènes est une réaction de substitution initiée par des radicaux (mécanisme non présenté dans ce cours)



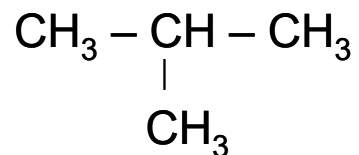
# Application

Donner les deux produits de réaction de la monochloration à 300°C du 2-méthylpropane.

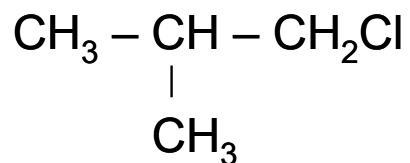


# Application

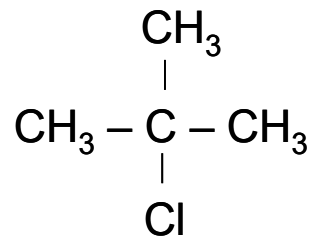
Donner les deux produits de réaction de la monochloration à 300°C du 2-méthylpropane.



1-Chloro-2- méthylpropane



2-Chloro-2-méthylpropane



# Chimie organique

## *III.3.2. Combustion et oxydation*

Les alcanes peuvent réagir de deux façons avec l'oxygène :

➤ Combustion :



$$\Delta H^\circ = -50 \text{ kJ.g}^{-1}$$

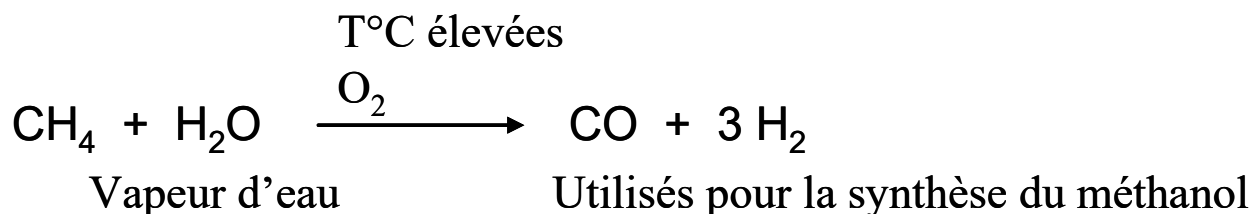
Cette réaction n'a pas d'intérêt chimique mais elle a un grand intérêt pratique en raison de son caractère fortement exothermique. Les alcanes sont largement utilisés comme combustibles (fuel, mazout, méthane, propane, butane...).

# Chimie organique

## ➤ Oxydation ménagée :

En présence de catalyseur, les alcanes peuvent subir une oxydation ménagée par l'oxygène de l'air. Ce sont des réactions industrielles faisant apparaître des fonction oxygénées sur la chaîne de l'alcane (alcools, acides en particulier).

*Exemple :*



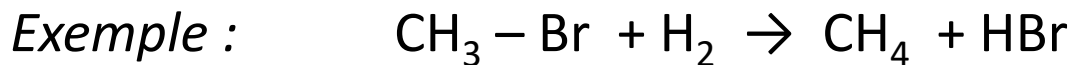
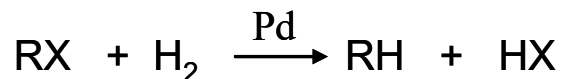
## III.4. Préparation des alcanes

C'est l'objectif de la pétrochimie.

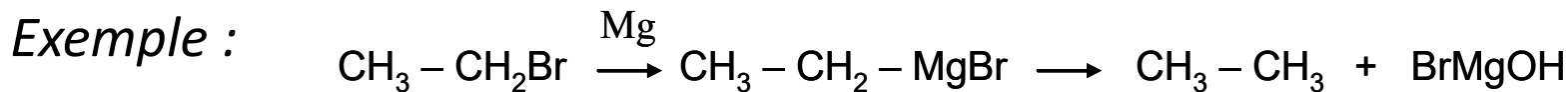
### *III.4.1. A partir d'halogénures d'alkyles RX*

La réduction d'un halogénure d'alkyles RX (avec X=Cl, Br ou I) en alcane s'effectue de deux façons :

Par  $H_2$ , en présence de palladium (Pd) comme catalyseur



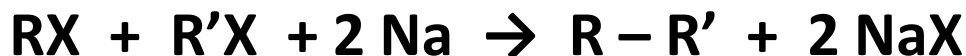
Par un organomagnésium  $R - MgX$



# Chimie organique

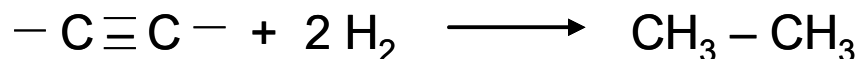
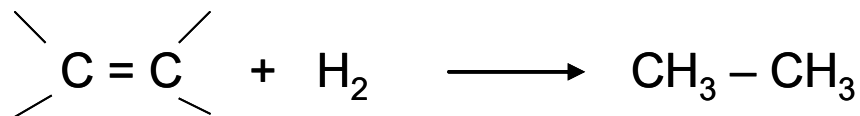
## *III.4.2. Réaction de Wurtz*

C'est la synthèse d'un alcane à partir de deux molécules d'halogénures d'alkyles traitées par un métal comme le sodium ou le Zinc :



## *III.4.3. A partir d'hydrocarbures non saturés*

Il s'agit de l'hydrogénation catalytique des doubles ou triples liaisons en présence d'un catalyseur, le nickel ou le platine.



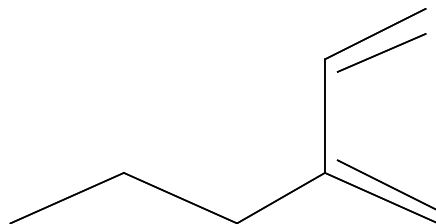
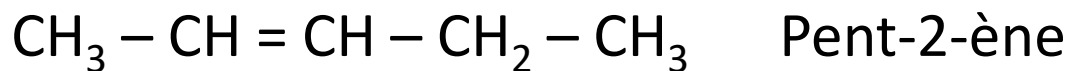
# Chimie organique

## IV. Les alcènes

### IV. 1. Nomenclature

Les alcènes sont des hydrocarbures en  $C_nH_{2n}$

*Exemples :*



2-propylbuta-1,3-diène

Ici la chaîne principale contient les deux fonctions « ènes »

## IV. 2. Réactivité

- ❖ La double liaison C=C est très réactive car très riches en électrons. Cette liaison est attaquée par des entités électrophiles ( $H^+$  etc...) et les radicaux libres éventuellement.
- ❖ La forte densité électronique de la liaison C=C prédispose les alcènes à des réactions d'oxydation (donc réaction avec des électrons) en présence d'oxydants classiques.

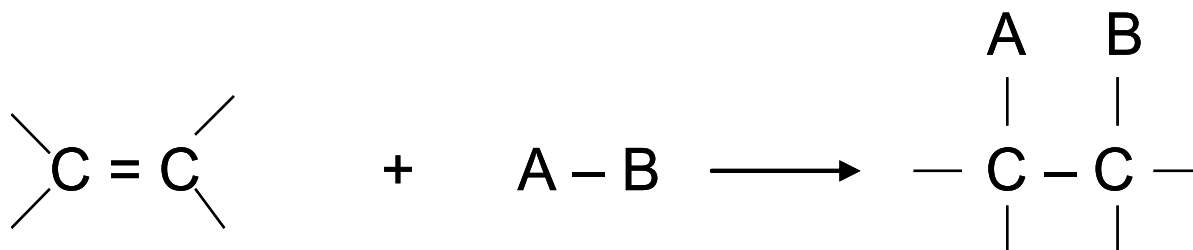


# Chimie organique

## IV. 3. Réaction d'addition

### *IV.3.1. Schéma général*

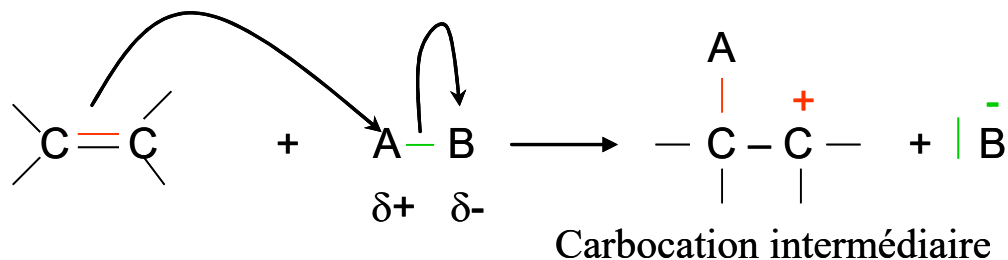
- ❖ Rupture de la liaison  $\pi$  de l'alcène
- ❖ Rupture de la liaison  $\sigma$  de la molécule A – B
- ❖ Création de deux nouvelles liaisons  $\sigma$



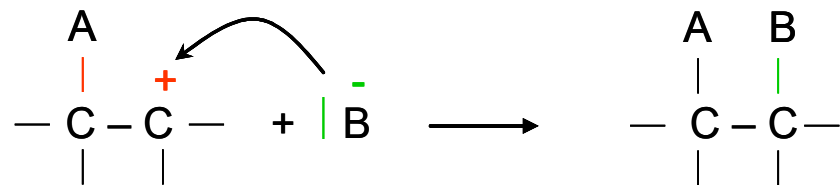
## IV. 3. Réaction d'addition

### IV.3.1. Schéma général

1<sup>ère</sup> Etape : attaque électrophile sur la liaison  $\pi$

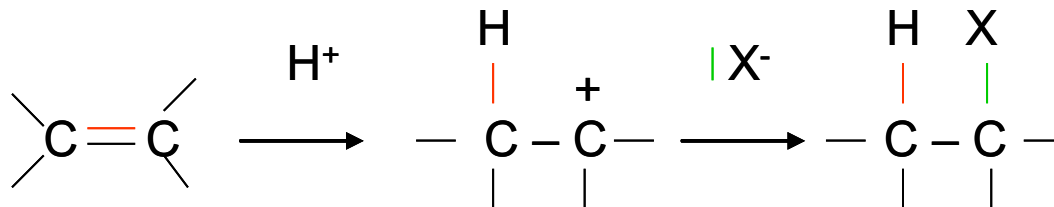


2<sup>ème</sup> Etape : liaison du fragment  $B^-$  grâce à son doublet libre sur le  $C^+$  porteur d'une lacune



# Chimie organique

## IV.3.2. Addition d'halogénures d'hydrogène $HX$ ( $X=Cl, Br, I$ )

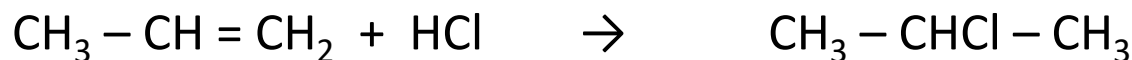


Exemples :



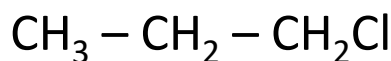
But-2-ène

2-bromobutane



2-chloropropane

(majoritaire car  $\text{C}^+$  secondaire)



1-chloropropane

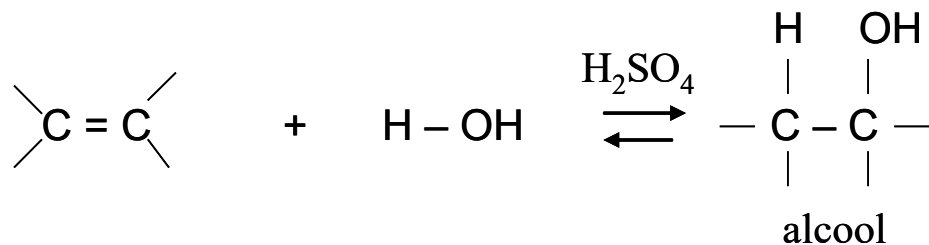
(minoritaire car  $\text{C}^+$  primaire)

**Règle de Markownikov** : lors de l'addition d'une molécule  $A - B$  sur une double liaison  $\text{C}=\text{C}$ , le produit principal est celui qui se forme par l'intermédiaire réactionnel **le plus stable**.

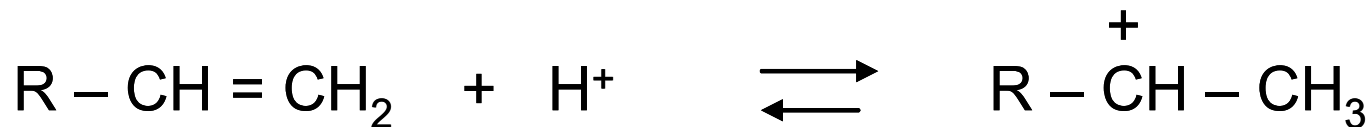
# Chimie organique

## IV.3.3. L'hydratation des alcènes

L'hydratation d'un alcène conduit à un alcool. Elle est réalisée en milieu acide fort de façon à améliorer la dissociation de la liaison H – OH qui est habituellement faiblement polarisée.



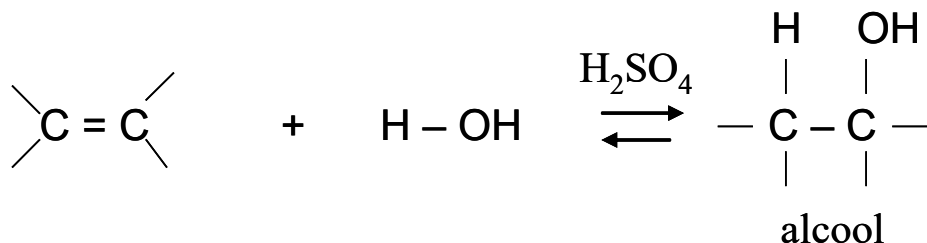
1<sup>ère</sup> Etape : Attaque électrophile sur la liaison  $\pi$  et formation du carbocation intermédiaire le plus stable



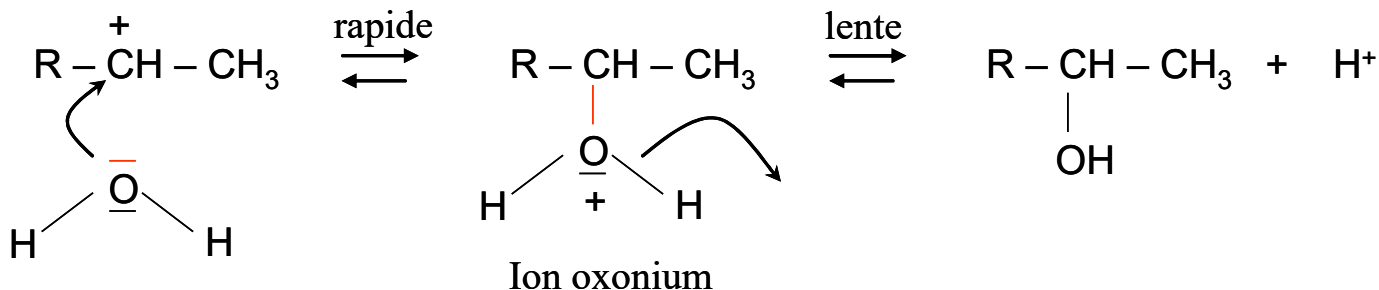
# Chimie organique

## IV.3.3. L'hydratation des alcènes

L'hydratation d'un alcène conduit à un alcool. Elle est réalisée en milieu acide fort de façon à améliorer la dissociation de la liaison H – OH qui est habituellement faiblement polarisée.

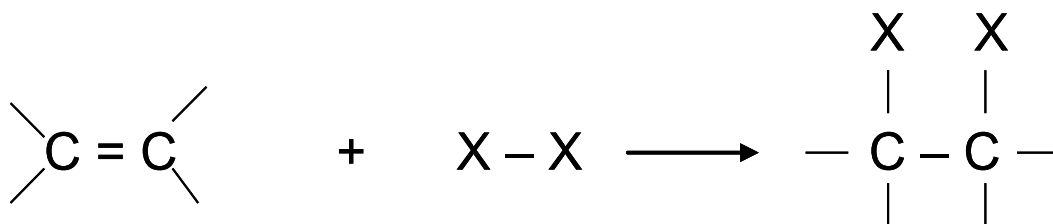


2<sup>ème</sup> Etape : Attaque de l'eau, formation d'un ion oxonium et élimination d'un proton H<sup>+</sup>. La réaction passe préférentiellement par le carbocation le plus stable.



# Chimie organique

## IV.3.4. Addition d'halogènes

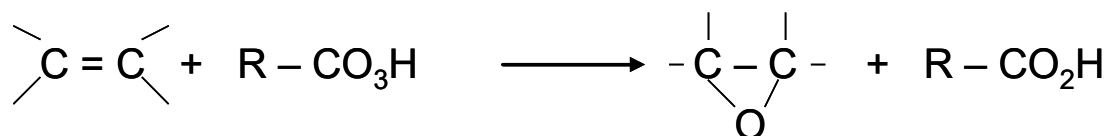


avec X=Cl, Br ou I

## IV. 4. Réaction d'oxydation

### IV.4.1. Oxydation sans coupure de chaîne

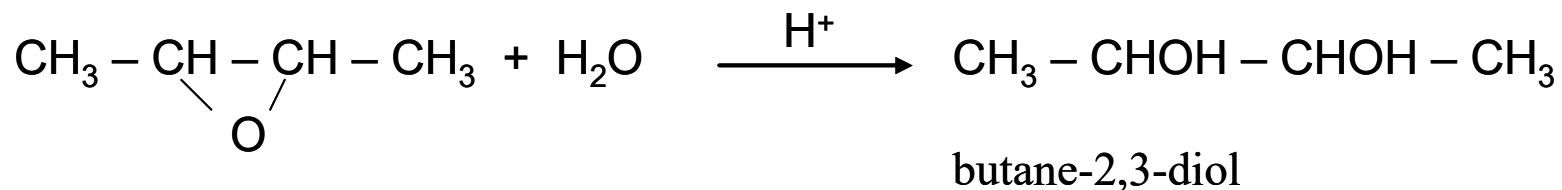
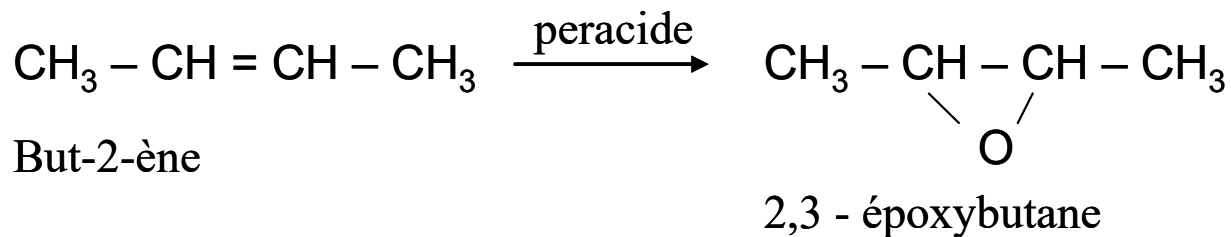
Action d'un peracide R – CO – O – OH



Époxyde : réactif intermédiaire  
très réactif qui peut donner des  
diols en milieu acide

# Chimie organique

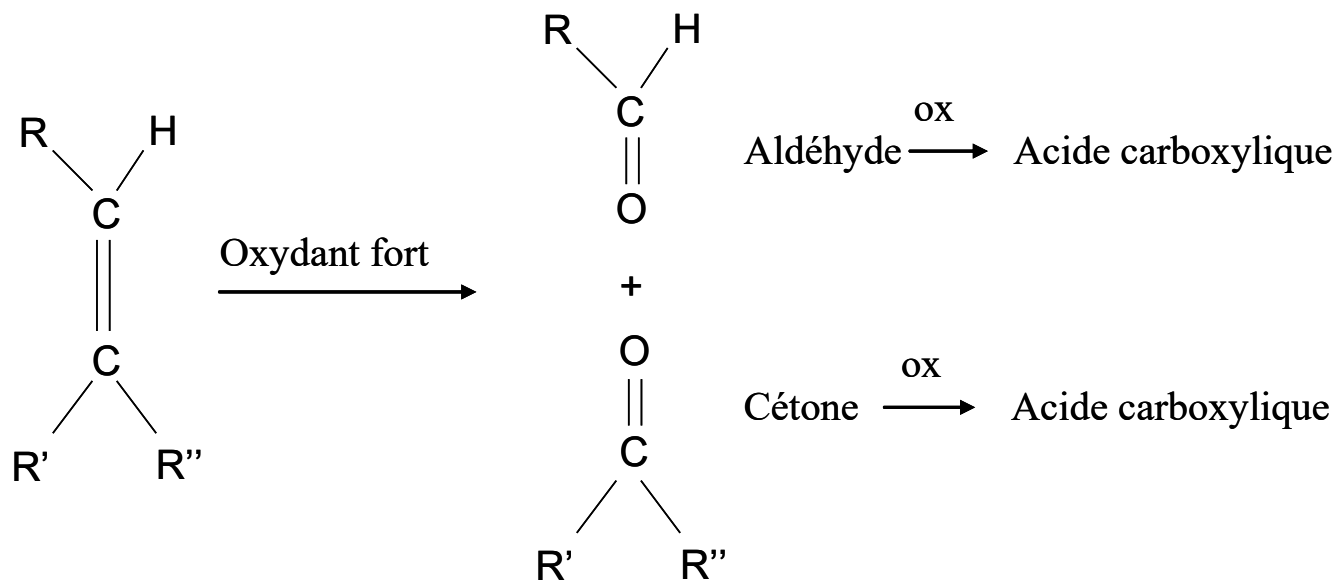
Exemples :



# Chimie organique

## IV.4.2. Oxydation avec coupure de chaîne

En présence d'oxydants fort comme le permanganate de potassium  $\text{KMnO}_4$  en solution concentrée et à chaud ou en présence de dichromate de potassium  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  en milieu acide sulfurique, la double liaison est coupée et un atome d'oxygène se fixe sur chaque carbone éthylénique :

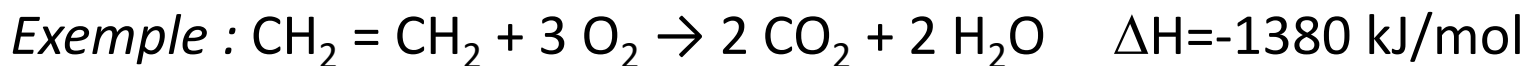




# Chimie organique

## IV.4.3. Combustion

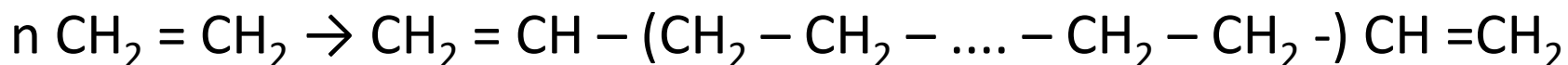
Comme les alcanes, les alcènes sont combustibles dans l'oxygène ou dans l'air.



## IV.5. Réaction de polymérisation

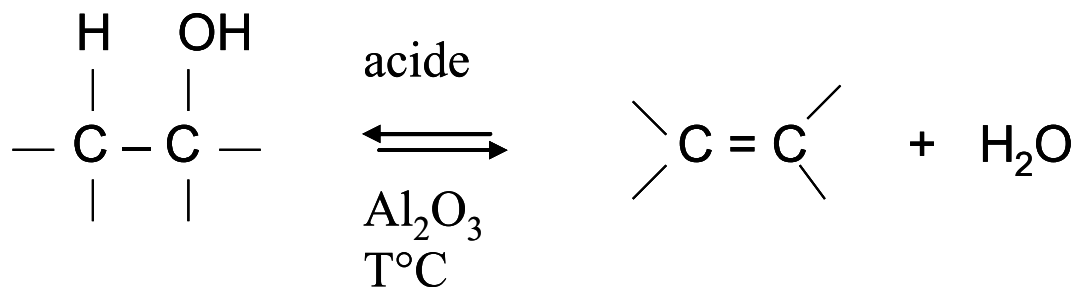
Une réaction de polymérisation est une réaction au cours de laquelle les molécules d'un composé se soudent les unes aux autres sans élimination pour donner une substance, le polymère, dont la masse molaire est un multiple de celle du corps initial, le monomère.

*Exemples* : l'éthylène peut se polymériser pour donner des chaînes saturées linéaires parfois très longues constituant le polyéthylène :

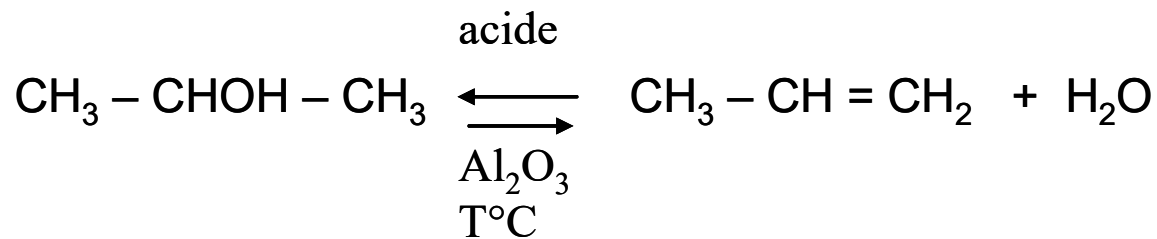


## IV.6. Préparation

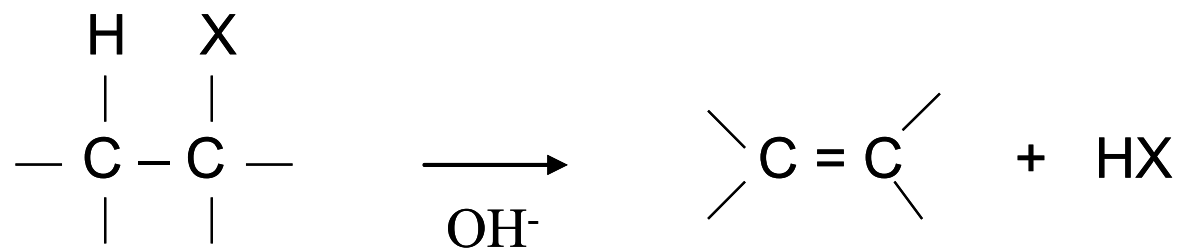
### IV.6.1. Deshydratation d'un alcool



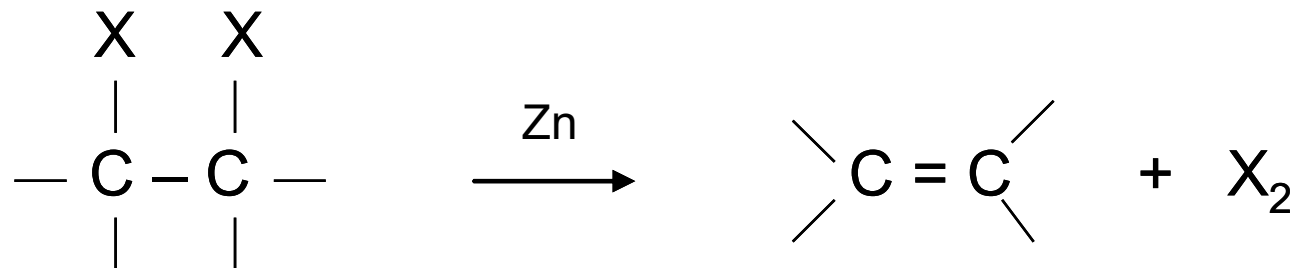
Exemple :



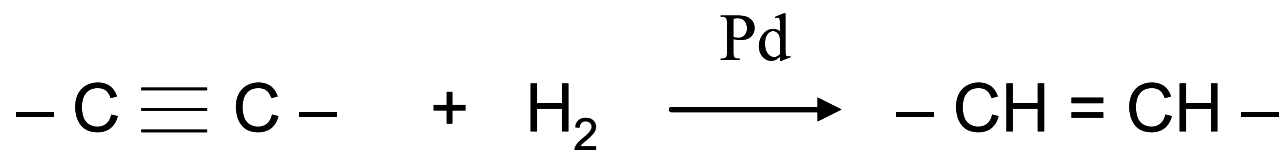
### IV.6.2. Deshydrohalogénéation d'un dérivé monohalogéné



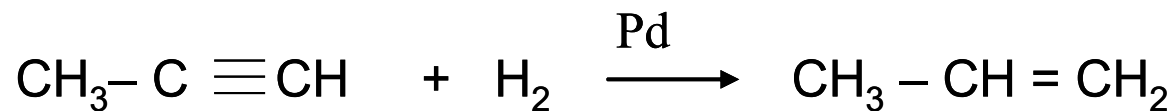
### IV.6.3. Deshalogénéation d'un dérivé dihalogéné en présence de zinc



#### IV.6.4. Semi-hydrogénation d'un alcyne



Exemple :



# Chimie organique

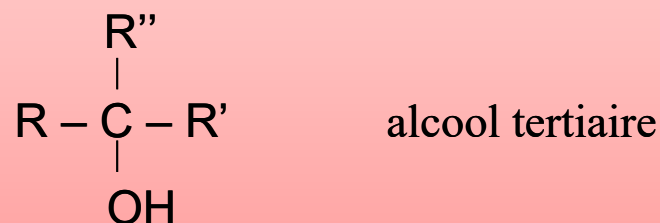
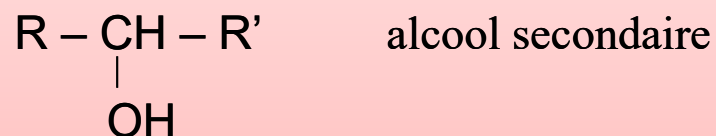
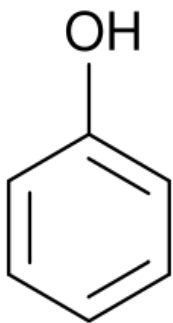
## V. Les alcools

### V.1. Nomenclature

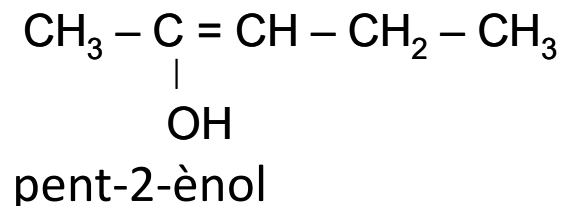
**R – OH, avec R = alkyl**

Il existe 3 classes d'alcool :

-Si un groupe OH est lié à un carbone d'un cycle benzénique, il s'agit d'un phénol :



-Si un groupe OH est porté par l'un des carbones d'une double liaison C=C, il s'agit d'un énoI :

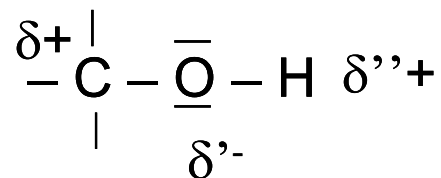


# Chimie organique

## V.2. Réactivité

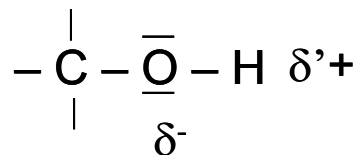
Les liaisons C – O et O – H des alcools sont fortement polarisées suite à la forte électronégativité de l'oxygène.

Par ailleurs la présence d'un doublet libre sur l'atome d'oxygène confère aux alcools une forte réactivité.



### V.2.1. Réaction avec les bases

En présence de base, la liaison O – H peut être rompue.

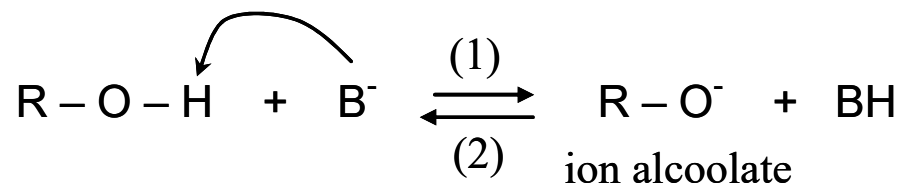


## V.2. Réactivité

### V.2.1. Réaction avec les bases

**En présence de base, la liaison O – H peut être rompue.**

L'hydrogène de la liaison O – H est rendu labile par la polarisation de cette liaison. Cet hydrogène peut être arraché par une base pour donner un ion alcoolate :



Les alcools et les alcoolates correspondant constituent donc des couples acide-base : ROH / RO<sup>-</sup> et BH/B<sup>-</sup>

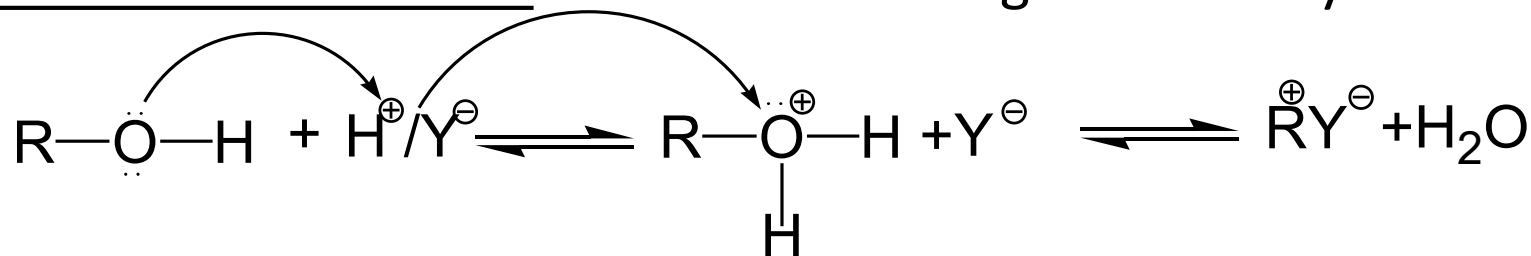
L'équilibre est déplacé vers la droite (1).

# Chimie organique

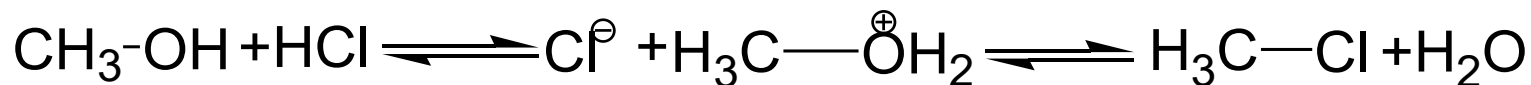
## V.2.2. Réaction avec les acides

En **présence d'acide, la liaison C-O est rompue.**

➤ Les acides minéraux : formation d'halogénure d'alkyle  $R^+Y^-$



HY assure la protonation de l'O et  $Y^-$  constitue le réactif nucléophile. L'eau est éliminée.

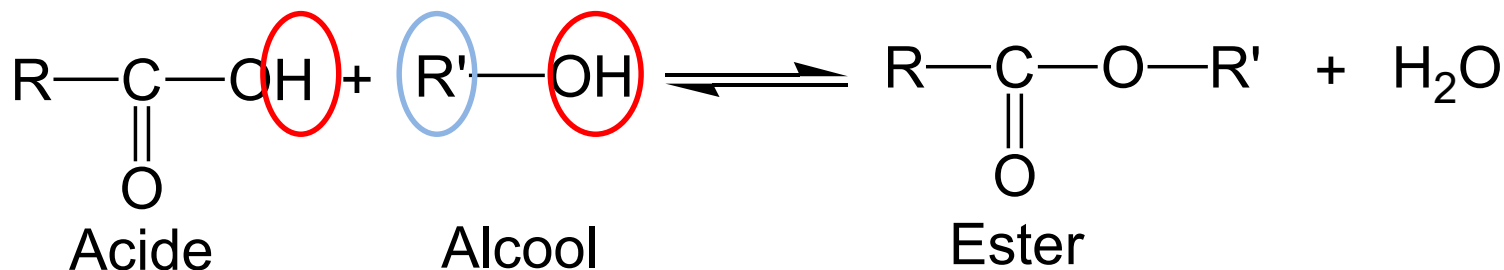




# Chimie organique

## V.2.2. Réaction avec les acides

- Les acides organiques : formation d'une fonction ester.



La réaction d'estérification est catalysée par les acides forts (ex :  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), et réversible (hydrolyse de l'ester)

Pour augmenter le rendement de la réaction, ajouter un réactif en excès.

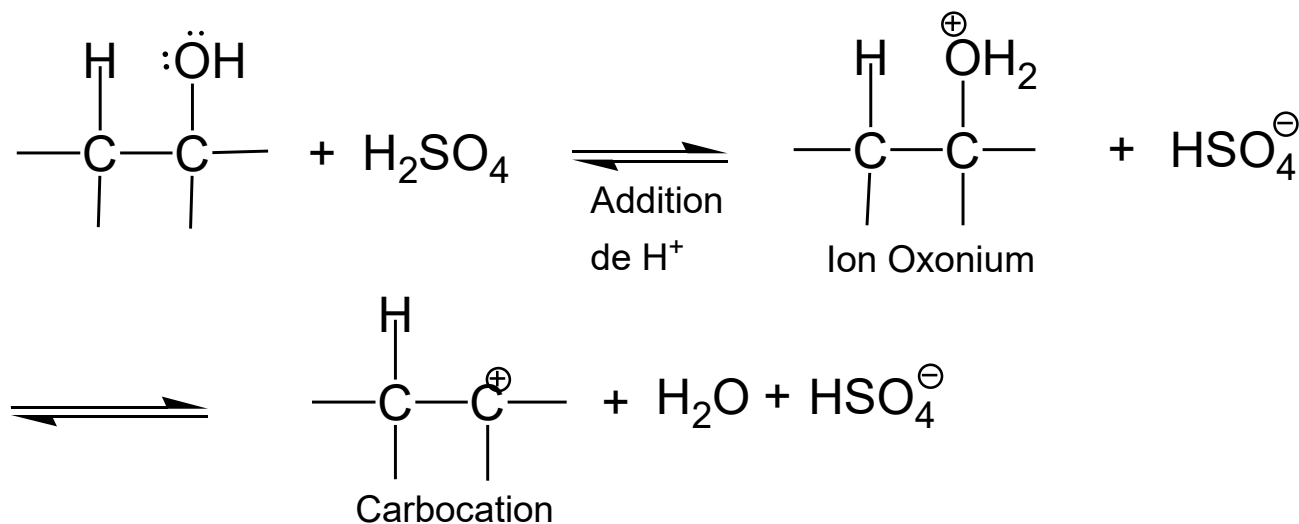
# Chimie organique

## V.2.3. Déshydratation

La déshydratation des alcools doit avoir lieu en présence d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (catalyseur).

Selon la température, la déshydratation conduit soit à un alcène soit à un éther-oxyde.

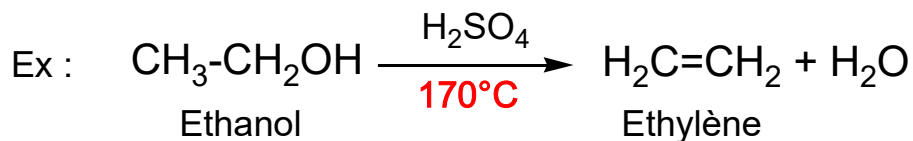
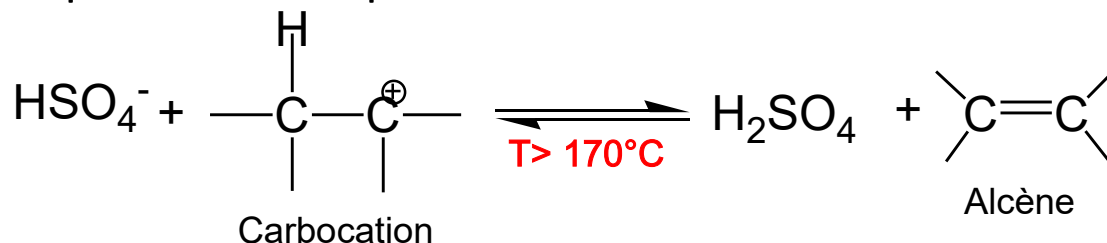
➤ 1<sup>ère</sup> étape : Protonation de l'alcool et formation d'un carbocation.



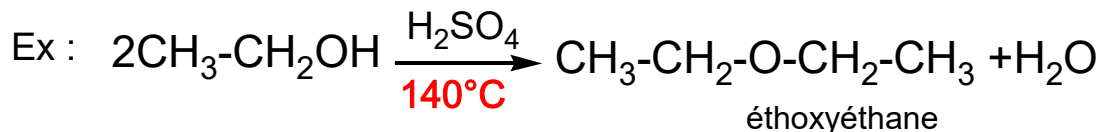
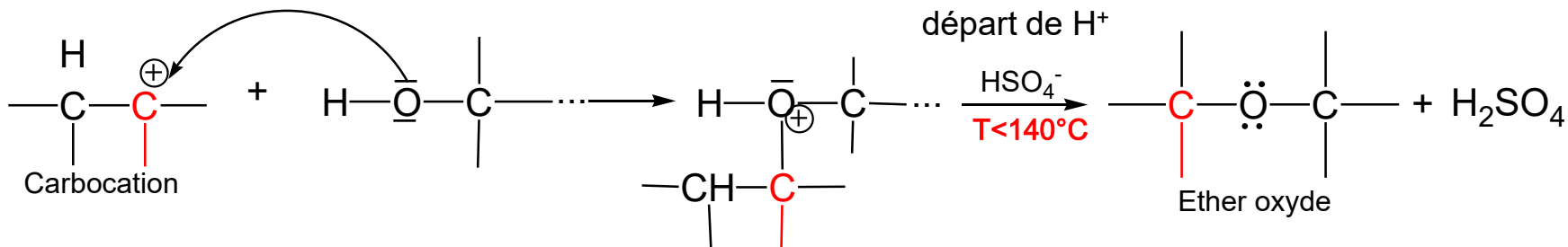
# Chimie organique

## ➤ 2<sup>ème</sup> étape :

- Soit par perte d'un H<sup>+</sup> par le carbocation : **réaction d'élimination**



- Soit réaction d'un C<sup>+</sup> avec une autre molécule d'alcool : **réaction de substitution nucléophile**

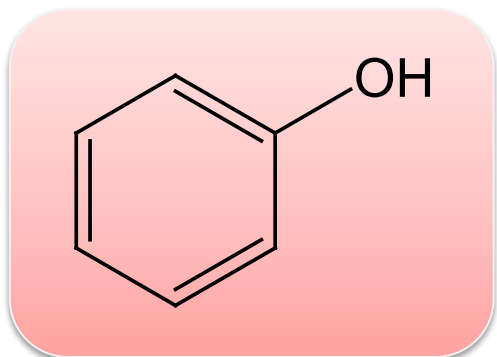




# Chimie organique

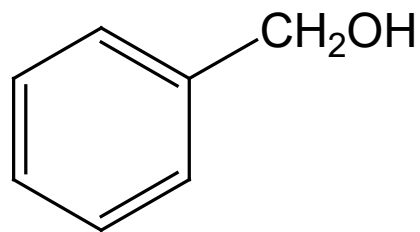
## VI. Les phénols

Les phénols sont des composés qui comportent un groupe hydroxyle  $-OH$  lié à l'un des carbones d'un cycle benzénique :



Ou Ar-OH  
(Aryle)

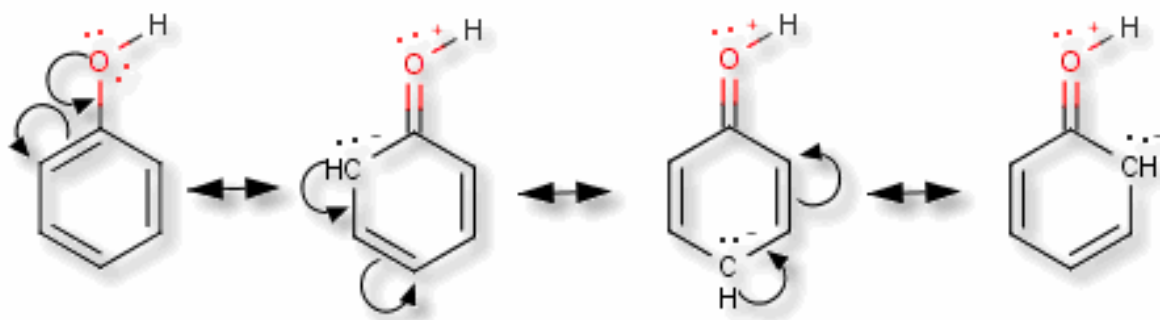
Si le groupe hydroxyle n'est pas fixé directement sur le carbone du cycle benzénique, ce n'est pas un phénol mais un alcool aromatique. Ex : Alcool benzylique



# Chimie organique

## VI.1. Réactivité

Le groupement hydroxyle  $-OH$  est en interaction avec le cycle benzénique : les 3 doublets  $\pi$  sont conjugués avec les doublets non liants de l'oxygène.

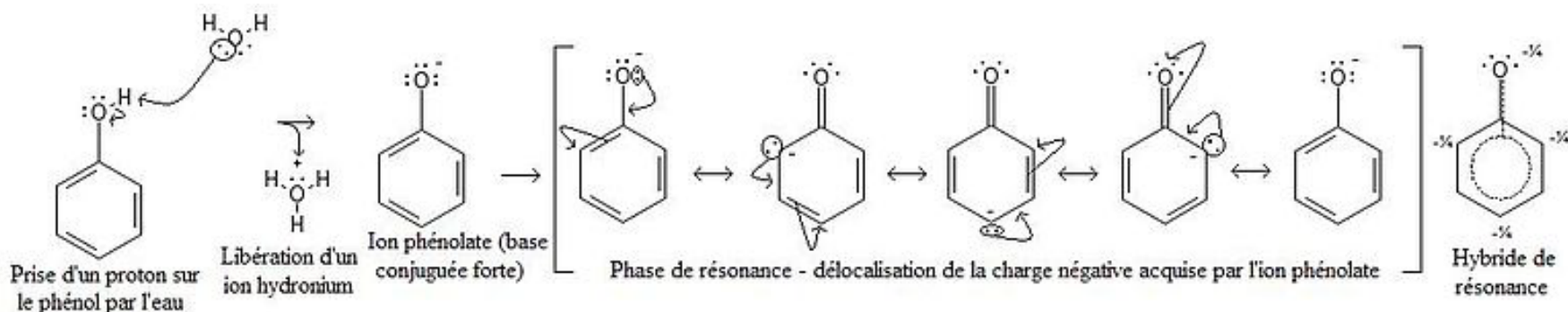


Il en résulte une modification de la réactivité du groupe C-OH par rapport aux alcools et de celle du cycle par rapport à celle des hydrocarbures benzéniques.

# Chimie organique

Dans un phénol, la rupture de la liaison O-H est facilitée car l'ion phénolate  $\text{Ar-O}^-$ , base conjuguée du phénol, est stabilisée par résonance et sa formation, moyennant le départ de  $\text{H}^+$ , en est favorisée.

On note que les phénols, et les phénolates sont stabilisés par résonance mais les phénolates sont **plus stables** car ils possèdent une seule charge  $\delta^-$  délocalisée sur l'ensemble de la molécule.



# Chimie organique

La rupture de la liaison C-O est rendue difficile car cette liaison est plus que simple, sans être double (effet de la délocalisation des e<sup>-</sup>). De plus, comme pour les alcools, la rupture de C-O dans le phénol nécessite la fixation préalable d'un électrophile sur un doublet de l'oxygène. Or cette fixation est défavorisée pour 2 raisons :

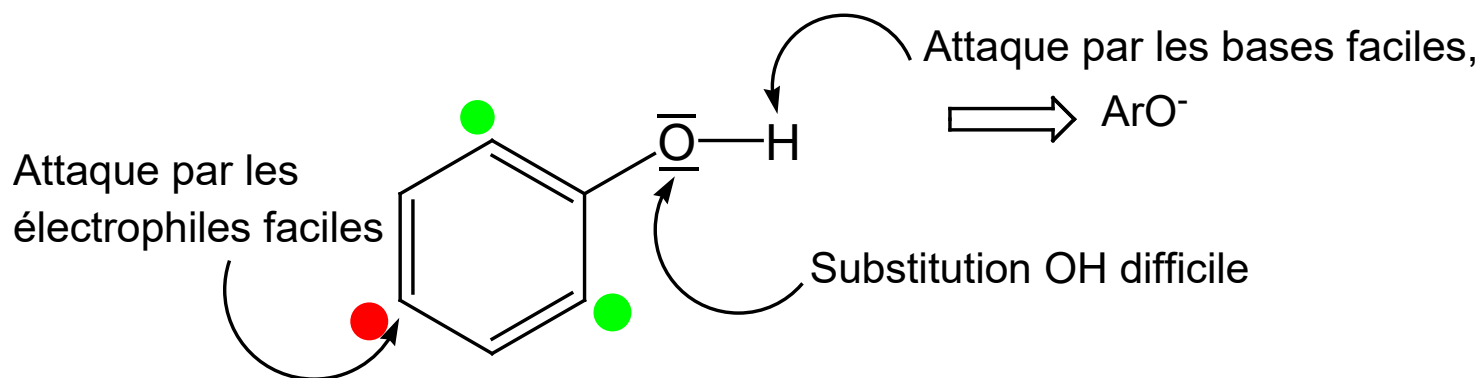
- Le déficit sur l'oxygène du phénol ( $\delta^+$ ) diminue l'affinité avec un électrophile,
- La fixation de cet électrophile immobiliserait l'un des doublets et diminuerait les possibilités de délocalisation ainsi que le gain de stabilité qu'elle procure.



# Chimie organique

La contrepartie de l'appauvrissement électronique de l'oxygène est l'enrichissement en électrons du cycle, particulièrement dans les positions **ortho** et **para** ( $\delta^-$ ). Par conséquent, la présence du groupement  $-OH$  facilite les substitutions électrophiles sur le cycle.

## Conclusion :

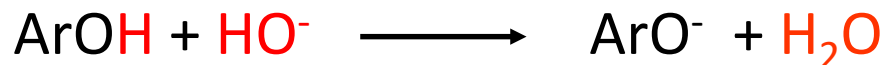


## VI.2. Formation des phénolates



H ( $\delta+$ ) est labile « part facilement » car les phénols sont plus acides que les alcools.  $9 \leq \text{pK}_a \leq 12$

➤ Avec NaOH,  $\text{HO}^-$  étant une base forte, la formation de phénolates est **totale**.

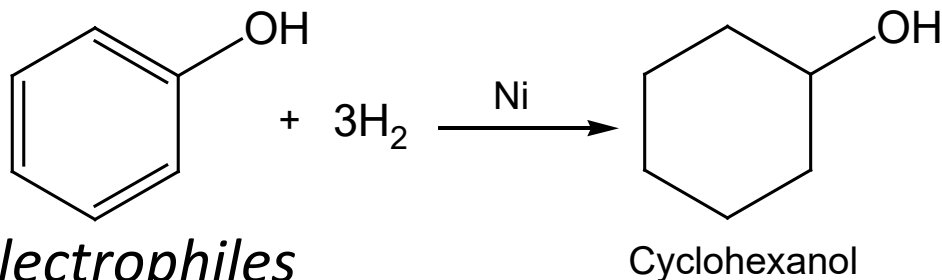


# Chimie organique

## VI.3. Réactivité du cycle benzénique

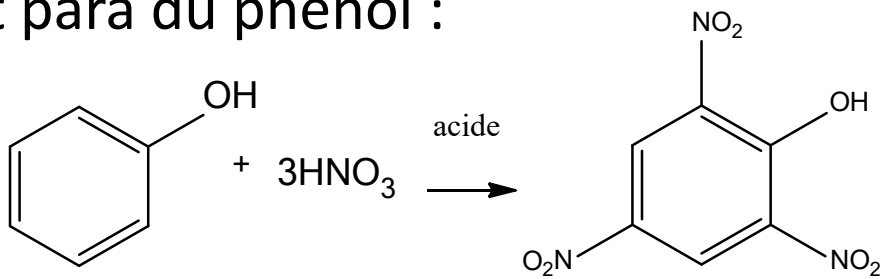
### VI.3.1. Additions électrophiles

L'hydrogénation de cycle des phénols conduit à des alcools secondaires cycliques :



### VI.3.2. Substitutions électrophiles

Le groupe OH favorise la possibilité de substitutions électrophiles en positions ortho et para du phénol :

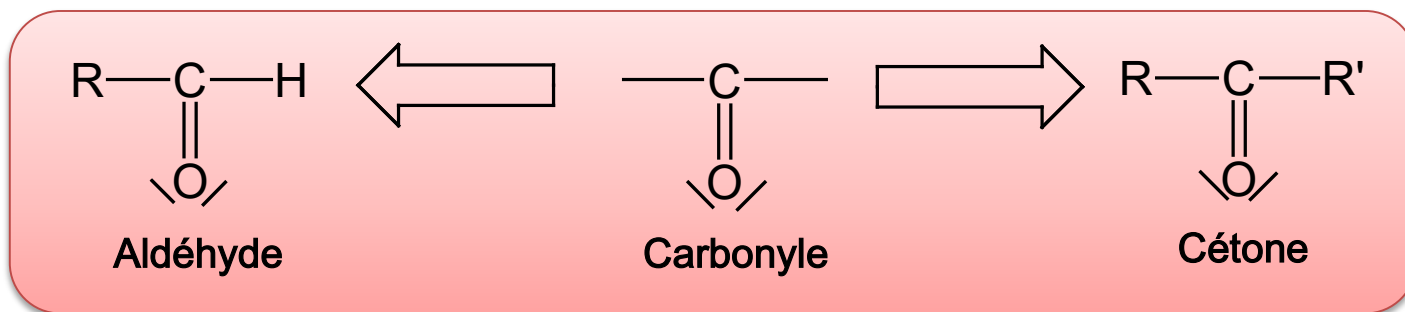


La nitration ne peut se poursuivre au-delà de la trisubstitution.

# Chimie organique

## VII. Les aldéhydes et les cétones

Les fonctions aldéhydes et cétones ont le même groupement fonctionnel **C=O** appelé groupement **carbonyle** et ne diffèrent que par le degré de substitution du carbone.



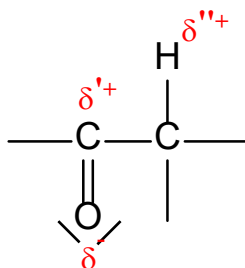
R et R' = groupement alkyle ou aryle

# Chimie organique

## ***Réactivité des aldéhydes et cétones :***

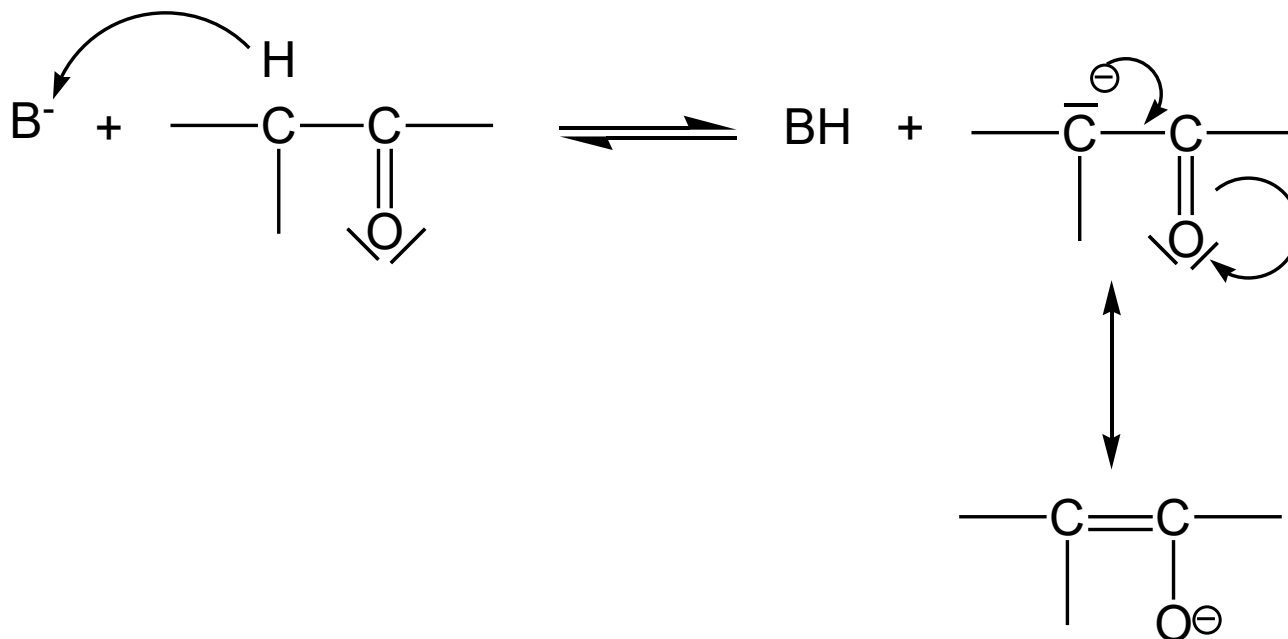
Les éléments structuraux déterminant la réactivité des aldéhydes et des cétones sont :

- L'existence d'une liaison  $\pi$  entre C et O,
- La présence de 2 doublets libres sur O,
- La différence d'électronégativité entre C et O entraînant la polarisation de la double liaison et un effet inductif-attractif sur les liaisons voisines :



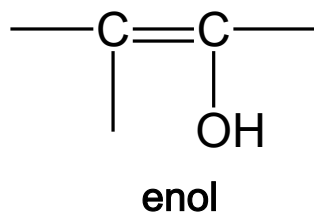
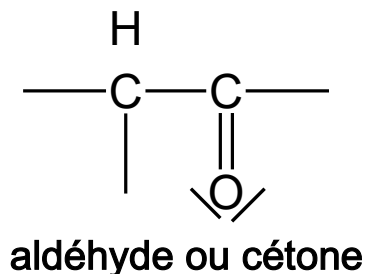
# Chimie organique

Le proton situé en  $\alpha$  du groupe carbonyle C=O est labile, donc il y a formation d'un ion énolate en milieu basique stabilisé par résonance.

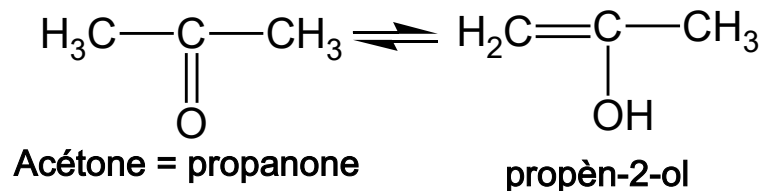


# Chimie organique

Les aldéhydes et les cétones possédant au moins un H en  $\alpha$  du carbonyle, donnent lieu à l'équilibre céto-énolique entre 2 formes :

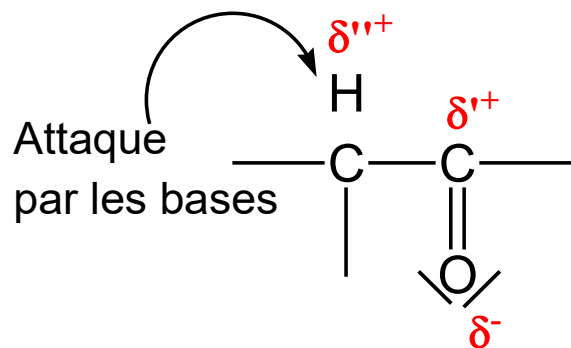


Exemple :



Cet équilibre interfère souvent avec le déroulement des réactions.

Conclusion :

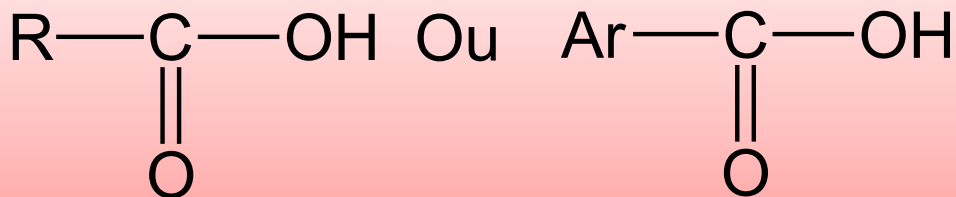


# Chimie organique

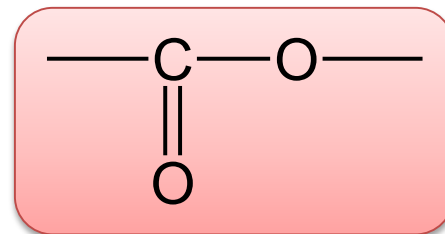
## VIII. Les acides carboxyliques et dérivés

### VIII.1. Les acides carboxyliques

Les acides carboxyliques ont pour formule générale :



Ils doivent leurs noms à celui du groupement **carboxyle**. On les représente par R-COOH ou R-CO<sub>2</sub>H

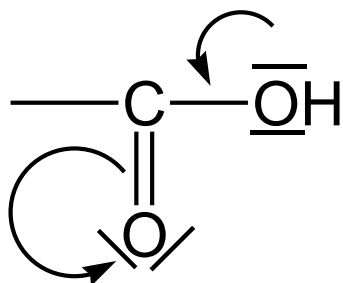




# Chimie organique

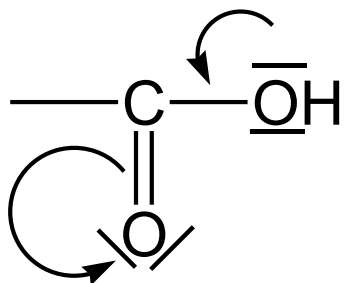
## VIII.1.1. Réactivité

Le groupement fonctionnel des acides carboxyliques réunit le groupe OH caractéristique des alcools et le groupe C=O, caractéristique des aldéhydes et des cétones. Mais la réactivité des acides carboxyliques ne correspond pas à la somme de celle des alcools et des cétones. Le comportement de chaque groupe est modifié par le voisinage de l'autre. Ils sont en effet engagés dans une structure mésomère dans laquelle ils perdent leur individualité.



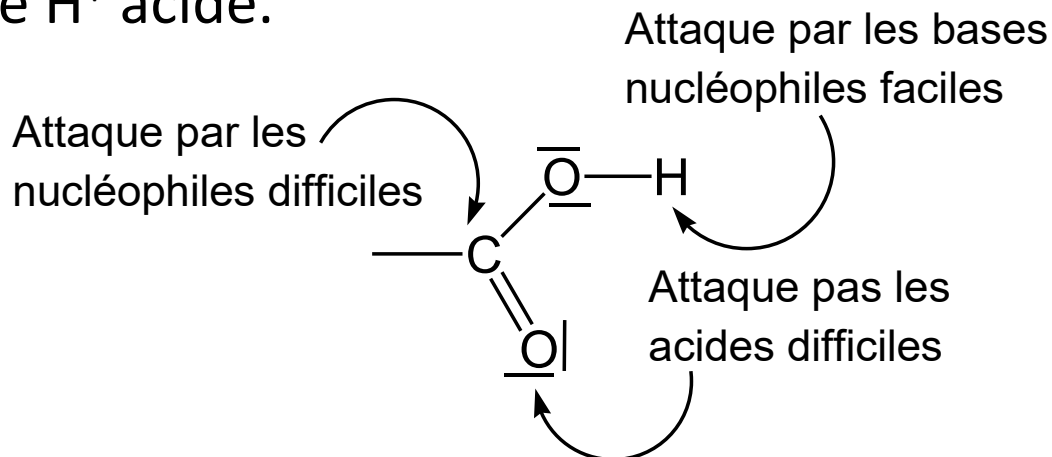
# Chimie organique

- Groupe OH : H est plus labile que dans un alcool donc possède un caractère plus acide.  $\text{RCOO}^-$  est stabilisée par résonance.



- Groupe C=O : Le carbone fonctionnel des acides est moins électrophile que celui des aldéhydes et des cétones. Donc il y a peu de réactions d'additions nucléophiles. Les réactifs nucléophiles auront tendance à réagir plutôt avec le  $\text{H}^+$  acide.

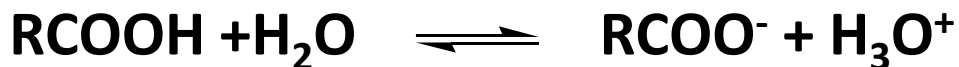
Schéma général  
de réactivité :



# Chimie organique

## VIII.1.2. Propriétés acido-basiques

En solution aqueuse, il y a équilibre de dissociation :

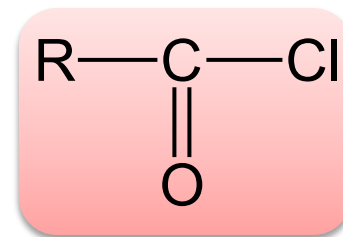
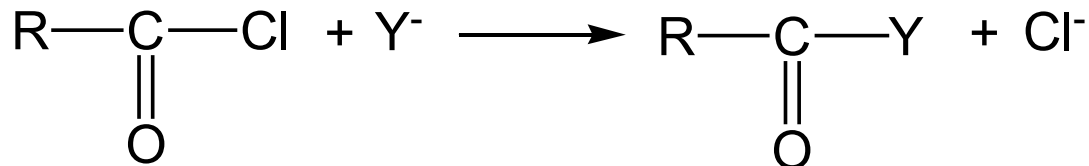


$K_a \approx 10^{-4}$  à  $10^{-5}$  acide faible donc dissociation est non totale.

## VIII.2. Les dérivés d'acides

### VIII.2.1. Les chlorures d'acides (d'acyles)

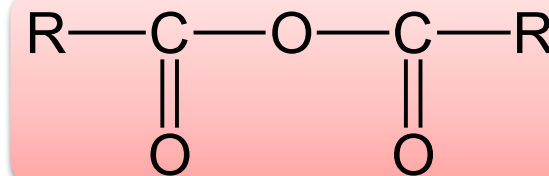
Ils réagissent par substitutions nucléophiles :



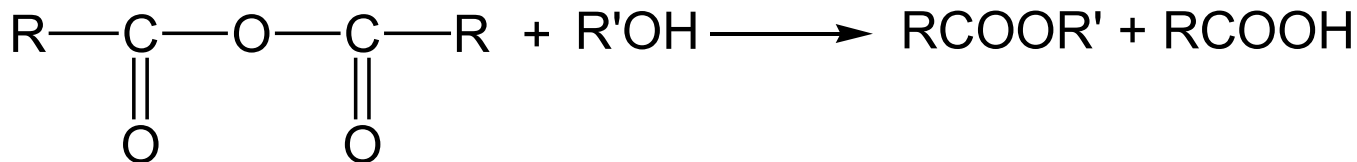
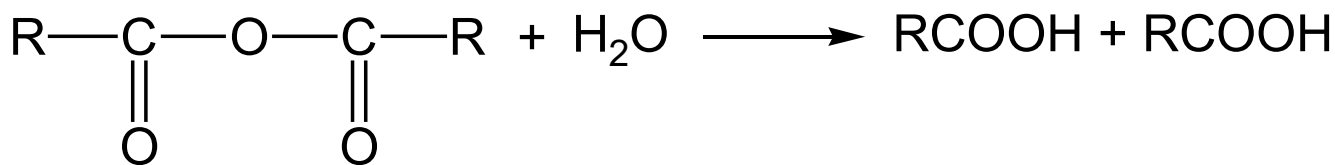
Avec Y : anions ( $\text{HO}^-$ ), organométallique ( $\text{R}^-$  dans  $\text{RMgX}$ ), molécule à doublet libre ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ )

# Chimie organique

## VIII.2.2. Les anhydrides d'acides

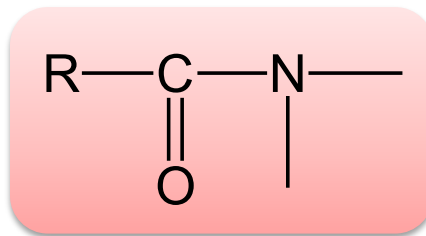


La réactivité des anhydrides d'acides est la même que celle des chlorures d'acides mais avec une réactivité moindre.  
 (substitutions nucléophiles)

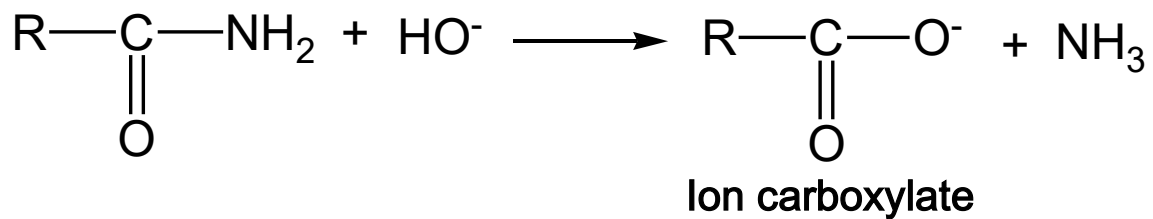


# Chimie organique

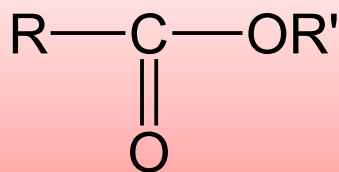
## VIII.2.3. Les amides



Les amides réagissent par hydrolyse basique.

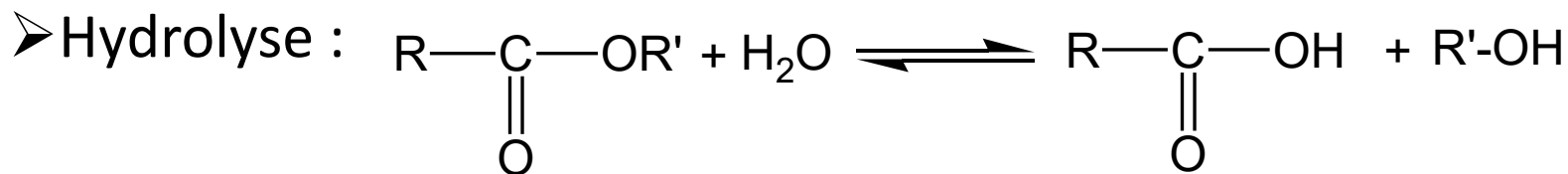


# Chimie organique

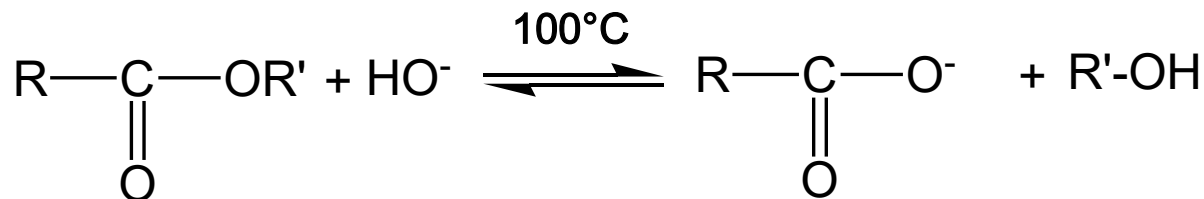


## VIII.2.4. Les esters

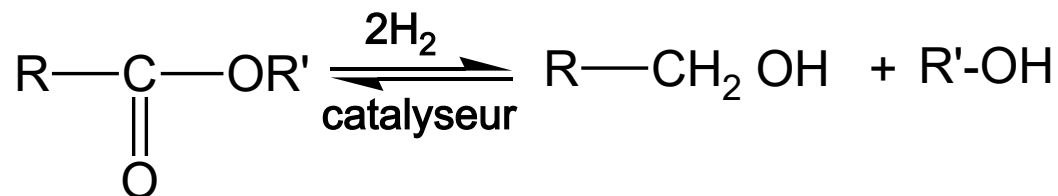
Ils réagissent soit par hydrolyse soit par saponification, soit par réduction :



➤ Saponification : préparation de savon (corps gras)



➤ Réduction :



# TD de Chimie Générale – N°1- Propriétés des éléments

## Exercice 1 : La règle de Hund

Quel est le nombre d'électrons non appariés associés aux états fondamentaux des atomes dont le n° atomique est compris entre 11 et 18 ?

## Exercice 2 : Rayon des orbitales atomiques

- En utilisant l'expression de Slater, estimer les rayons atomiques du lithium  ${}_3\text{Li}$ , du sodium  ${}_{11}\text{Na}$  et du potassium  ${}_{19}\text{K}$ .
- Conclure sachant que les rayons atomiques du lithium, du sodium et du potassium valent respectivement 152, 186 et 227 pm.

## Exercice 3 : Energies de l'atome de sodium et de l'ion sodium $\text{Na}^+$

- Quelles sont les configurations électroniques dans l'état fondamental de Na et  $\text{Na}^+$  ?
- Déterminer les énergies totales de ces deux espèces dans l'approximation de Slater.
- En déduire l'énergie de première ionisation du sodium.

## Exercice 4 : Classement

- Sans calculer le rayon des espèces, classer par ordre de rayon croissant :  $\text{O}^{2-}$ , Ne,  $\text{Mg}^{2+}$ , puis  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{B}^{3+}$  et  $\text{Na}^+$ .
- De même, sans faire de calcul, classer par ordre d'énergie d'ionisation croissante :  ${}_{11}\text{Na}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  ${}_8\text{O}$  et  ${}_{10}\text{Ne}$ .

### **Exercice 5 : Les soufre $_{16}\text{S}$**

- Donner sa configuration électronique dans l'état fondamental
- Quel est l'ion simple qui en dérive ?

### **Exercice 6 : Energie d'ionisation**

L'énergie de première ionisation de l'hélium est égale à  $2\,370\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

- Définir cette énergie
- Pourquoi celle de l'atome d'hélium est-elle si élevée ?
- Quel est l'élément dont l'énergie de deuxième ionisation est la plus élevée ? Justifier.

### **Exercice 7 : L'azote dans la classification périodique**

L'azote est l'élément de numéro atomique  $Z=7$ .

- Quelle est la configuration électronique de l'atome dans son état fondamental ?
- On donne les rayons atomiques (en nm) pour les éléments de la période de l'azote :

| Éléments   | Li    | Be    | B     | C     | N     | O     | F     | Ne    |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Rayon (nm) | 0,134 | 0,125 | 0,090 | 0,077 | 0,075 | 0,073 | 0,071 | 0,065 |

Justifier l'évolution du rayon dans cette période.

- On donne les énergies de première ionisation  $E_I$  des éléments de la période de l'azote :

| Éléments                  | Li  | Be  | B   | C    | N    | O    | F    | Ne   |
|---------------------------|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|
| $E_I/\text{eV par atome}$ | 5,4 | 9,3 | 8,3 | 11,3 | 14,5 | 13,6 | 17,4 | 21,6 |

Justifier l'évolution de  $E_I$  dans cette période. Expliquer en particulier les deux anomalies apparentes.



# TD de Chimie Générale – N°2 – Les solutions aqueuses

## Exercice 1 : Cocktail d'ions

Quelles sont les concentrations des ions obtenues en dissolvants :

15 g de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (s) ; (s=solide)

23 g de  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (s) ; (s=solide)

25 ml d'une solution de chlorure de fer III à 27,5% en masse de  $\text{FeCl}_3$ , de densité égale à 1,26, sachant que le volume total de la solution est amené à un litre.

Remarque : toutes les espèces mises en solutions conduisent à des solutés forts (ce sont des sels qui se dissocient totalement dans l'eau en produisant des ions)

Remarque : vous aurez besoin de calculer les masses molaires de ces sels, utilisez pour cela la classification périodique des éléments

## Exercice 2 : Ionisation de l'eau pure

Une eau bidistillée a une résistivité  $\rho$  égale à  $2,5 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{m}$ .

Déterminer la constante d'autoprotolyse de cette eau. Commenter.

Données :

$$\lambda^\circ(\text{H}^+\text{aq}) = 349,8 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda^\circ(\text{OH}^-\text{aq}) = 198,8 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

### Exercice 3 : Ionisation de l'acide éthanoïque

Les mesures de conductance constituent une méthode physique très précise pour déterminer les constantes d'acidité des acides faibles.

Par exemple, la mesure à 25°C des conductivités molaires des solutions de concentration  $C_A$  mol.L<sup>-1</sup> en acide éthanoïque fournit les résultats suivants :

| $C_A$             | $\Lambda / \text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ |
|-------------------|------------------------------------------|
| $0,02801.10^{-3}$ | $210,15. 10^{-4}$                        |
| $0,11135.10^{-3}$ | $127,32. 10^{-4}$                        |
| $0,21840.10^{-3}$ | $96,14. 10^{-4}$                         |
| $1,02831.10^{-3}$ | $47,80. 10^{-4}$                         |

A dilution infinie, la conductivité molaire tend vers  $\Lambda^\circ = 390,7 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ .

- Déterminer le coefficient d'ionisation (appelé aussi de dissociation) de l'acide éthanoïque pour chaque concentration.
- En déduire  $K_a$  et  $pK_a$

### Exercice 4 : Force ionique d'une solution

- Quelle est la force ionique d'une solution contenant :  $10^{-2}$  mol de KCl et  $10^{-1}$  mol de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dans 500 ml d'eau ?
- Une solution contient 0,5 mol par litre de perchlorate de sodium  $\text{NaClO}_4$ . Quelle est la variation relative de sa force ionique lors de l'addition de 5g de sulfate d'aluminium  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  dans 100ml de la solution.

**Exercice 5 : Calculer les masses pour préparer les solutions aqueuses suivantes**

Solution A : 500ml d'une solution 0,5 M d'acétate de zinc commercialisé sous forme solide. On lit sur le flacon,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $M=219,5$  g/mol, pureté = 99%

Solution B : 250ml d'une solution centimolaire de soude. On lit sur le flacon,  $M=40$  g/mol et pureté = 97%

Solution C : 100ml de solution aqueuse de sulfate de fer II de concentration molaire égale à 0,01. Le sulfate de fer est commercialisé sous forme de solide. On lit sur le flacon,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $PM= 278,02$  et pureté = 100%

# TD de Chimie Générale – N°3 – Acides-bases, précipitation et potentiométrie

## Exercice 1 : Calcul de concentrations

Déterminer les concentrations des espèces dans le mélange suivant :

$\text{H}_3\text{PO}_4$  (0,1 mol.l<sup>-1</sup>) +  $\text{SO}_2\text{aq}$  (0,05 mol.l<sup>-1</sup>) et KOH (0,24 mol.l<sup>-1</sup>)

Données :

| couple                                          | pKa  |
|-------------------------------------------------|------|
| $\text{SO}_2/\text{HSO}_3^-$                    | 1,9  |
| $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ | 2,1  |
| $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$               | 7,2  |
| $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$     | 7,2  |
| $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$            | 12,4 |
| $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$                | 14   |
| $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$       | 0    |

## Exercice 2 : diagramme de prédominance

On introduit dans 100ml d'eau, 1 mmole de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  solide.

- Faire apparaître les différents domaines de prédominance. Les ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{S}^{2-}$  peuvent-ils coexister ?
- Calculer la composition de la solution et son pH.

Données :

$\text{pKa}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)=9,2$

$\text{pKa}(\text{HS}^-/\text{S}^{2-})=13,0$

### Exercice 3 : pH de solutions

Le pH d'une solution 0,05M de phtalate acide de potassium (KHA) est 4,01 et le pH d'une solution 0,05M de phtalate de potassium ( $K_2A$ ) est 9,11. Quel est le pH d'une solution 0,1M d'acide phtalique ( $H_2A$ ) ?

Les espèces présentées ci-dessus sont des acides et bases faibles.

### Exercice 4 : Prévion de précipitation

On dissout 1,00 g de chlorure de fer II dans un litre d'une solution de nitrate de plomb II à 6,50 g/l. Se forme-t-il un précipité ?

Si oui, quelle est sa masse ? Si non, quelle masse de ce solide peut-on encore dissoudre dans la solution sans provoquer de précipitation ?

Donnée :  $K_s (PbCl_2) = 1,62 \cdot 10^{-5}$

### Exercice 5 : Dosage potentiométrique des ions chlorures dans une eau minérale

Les eaux minérales en bouteille contiennent des teneurs en ions chlorures variables. Ces teneurs sont reportées sur l'étiquette de la bouteille :

| Eau minérale | Concentration en chlorure en mg/l |
|--------------|-----------------------------------|
| Perrier      | 24                                |
| Saint-Yorre  | 329                               |
| Contrex      | 7                                 |

On se propose de vérifier la teneur en chlorures de l'eau minérale Vichy Saint-Yorre. Pour cela, on dose les ions chlorure par potentiométrie par une solution titrée de nitrate d'argent.

On dose 5 ml d'eau par une solution titrée de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  0,005 M.

On mesure, au cours de l'addition du titrant, la différence de potentiel entre deux électrodes. L'une est l'électrode indicatrice, sensible à une espèce ionique donnée, ici une électrode d'argent  $\text{AgCl}/\text{Ag}$  dont le potentiel varie avec l'activité des ions  $\text{Ag}^+$  (donc avec la concentration en  $\text{Ag}^+$ ) en solution. L'autre est une électrode de référence, dont le potentiel est constant et connu, ici une électrode au sulfate de mercure.

A mesure que l'on ajoute la solution de nitrate d'argent, le potentiel varie et le liquide initialement incolore et limpide se trouble suite à l'apparition du précipité de chlorure d'argent.

a) Ecrire la réaction de précipitation

b) Les résultats du dosage sont

les suivants :

| V en $\text{cm}^3$ | E en mV | V en $\text{cm}^3$ | E en mV | V en $\text{cm}^3$ | E en mV |
|--------------------|---------|--------------------|---------|--------------------|---------|
| 0,0                | -244    | 6,0                | -212    | 10                 | -91     |
| 0,5                | -247    | 6,5                | -204    | 10,5               | -86     |
| 1,0                | -245    | 7,0                | -193    | 11,0               | -83     |
| 1,5                | -243    | 7,5                | -172    | 11,5               | -77     |
| 2,0                | -240    | 8,0                | -148    | 12,0               | -75     |
| 2,5                | -237    | 8,25               | -135    | 12,5               | -73     |
| 3,0                | -234    | 8,5                | -124    | 13,0               | -70     |
| 3,5                | -232    | 8,75               | -112    | 14,0               | -67     |
| 4,0                | -229    | 9,0                | -108    | 14,5               | -66     |
| 4,5                | -226    | 9,25               | -104    | 15                 | -61     |
| 5                  | -221    | 9,5                | -100    | 16                 | -59     |
| 5,5                | -216    | 9,75               | -94     |                    |         |

Calculer la teneur en ions chlorures de l'eau Vichy Saint-Yorre (en mg/l). Comparer à ce qui est indiqué sur l'étiquette de la bouteille.

# TD de Chimie Générale – N°4 – Oxydoréduction

## Exercice 1 : Relation de Nernst et équilibre de réactions

a) Etablir la relation de Nernst pour les couples suivants (hypothèse : on travaille à 25°C en milieu dilué), si possible, exprimer cette relation en fonction du pH :

$\text{PbSO}_4(\text{s})/\text{Pb}(\text{s})$  (dans  $\text{PbSO}_4$  le plomb est à l'état d'oxydation +2)

$\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2(\text{aq})$

$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2$

$\text{HClO}/\text{Cl}_2(\text{g})$

b) Compléter et équilibrer les réactions d'oxydoréduction suivantes :

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+}$

$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + \text{Ag}$  (attention, l'argent dans  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  est à l'état d'oxydation +1)

$\text{NO}_3^- + \text{Zn} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Zn}^{2+}$

## Exercice 2 : Dosage d'une eau oxygénée

On constate que 5 g d'une eau oxygénée commerciale (solution de  $\text{H}_2\text{O}_2$  diluée) nécessite 78,8 cm<sup>3</sup> d'une solution 0,1030 N de permanganate de potassium pour son oxydation en milieu acide.

a) Ecrire les demi-équations électroniques mises en jeu et la réaction d'oxydoréduction résultante. Cette réaction est-elle totale ?

b) Quel est le titre du permanganate de potassium en mole/l ?

c) Quel est le pourcentage en masse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de cette solution d'eau oxygénée commerciale ?

Données :  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2)=0,695 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})=1,507 \text{ V}$ ;  $\text{PM}(\text{H}_2\text{O}_2)=34 \text{ g/mol}$

### Exercice 3 : Potentiels d'électrode

Bien que cette grandeur n'ait pas de signification physique, puisque l'on ne peut mesurer qu'une différence de potentiel, E nous est fourni par la relation de Nernst.

a) Calculer le potentiel d'une électrode inattaquable, en platine Pt, plongeant dans les solutions suivantes :

a/  $\text{MnO}_4^-$  (0,2 mol/l),  $\text{Mn}^{2+}$  ( $2 \cdot 10^{-4}$  mol/l) et  $\text{H}^+$  (0,1 mol/l)

b/  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ( $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l),  $\text{Cr}^{3+}$  ( $1 \cdot 10^{-3}$  mol/l) et  $\text{H}^+$  (0,1 mol/l)

b) Calculer le potentiel d'une électrode d'argent placée dans les solutions :

a/  $\text{Ag}^+$  ( $1 \cdot 10^{-3}$  mol/l)

b/  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  ( $1 \cdot 10^{-3}$  mol/l) et  $\text{NH}_3$  (1 mol/l)

c/  $\text{Br}^-$  (1 mol/l)

d/  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  ( $1 \cdot 10^{-3}$  mol/l) et  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  (1 mol/l)

*Données :*

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})=1,51 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})=1,33 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$$

Constantes globales de formation :

$$b_2 [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 10^{7,23}$$

$$b_2 [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}] = 10^{13}$$

Produits de solubilité :

$$\text{pKs}(\text{AgBr}) = 12,3$$



#### **Exercice 4 : Influence du potentiel sur les concentrations**

On plonge un fil de platine dans une solution contenant les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  telle que :

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 10^{-2} \text{ mol/l}$$

a) Quel est le potentiel pris par le fil ?

b) on impose à l'électrode précédente un potentiel égal à 0,73 V et on attend que l'équilibre soit établi. Quelles sont les concentrations finales en ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  ?

c) Même question si  $E = 0,63 \text{ V}$

d) À quel potentiel faut-il porter l'électrode pour que  $[\text{Fe}^{3+}]$  soit égale à  $10^{-6} \text{ mol/l}$  ?

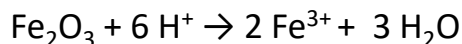
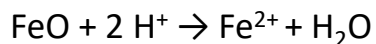
*Données :*  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,68 \text{ V}$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 1 mole/l

#### **Exercice 5 : Méthode de Zimmermann-Rheinardt (exercice difficile)**

Un minerai de fer contient du fer sous forme de  $\text{FeO}$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

On dissout en milieu acide non oxydant 2,500 g d'un échantillon et on titre la solution avec 29,08 ml de  $\text{MnO}_4^-$  à  $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ . Un autre échantillon de 1,000 g est dissous dans l'acide, les ions  $\text{Fe}^{3+}$  sont réduits en  $\text{Fe}^{2+}$  et il faut alors 31,98 ml de la même solution de  $\text{MnO}_4^-$ . (aide : ce sont les ions  $\text{Fe}^{2+}$  qui sont dosés par la solution de permanganate)

On donne les réaction de dissolution des deux oxydes en milieu acide :



Quelle est la composition de ce minerai (fraction massique de  $\text{FeO}$  et de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ?

*Données :*  $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,68 \text{ V}$

Les masses molaires des éléments sont à récupérer de la classification périodique

# Pagora TD de Chimie Générale – N°5 – Chimie organique (1)

## Exercice 1 : Notation de Lewis

Ecrire les notations de Lewis des espèces suivantes :

$\text{NH}_2\text{OH}$  ;  $\text{AlCl}_3$  ;  $\text{CH}_3\text{OH}$  ;  $\text{ClO}^-$

## Exercice 2 : L'ion carbonate $\text{CO}_3^{2-}$

L'ion carbonate peut formellement s'obtenir par l'action d'un ion hydroxyde  $\text{OH}^-$  sur le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  suivi du départ d'un proton  $\text{H}^+$ .

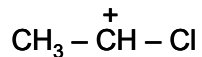
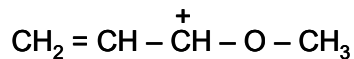
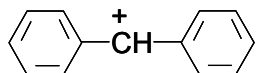
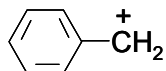
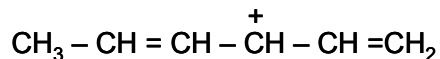
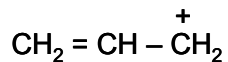
Ecrire cette réaction pas à pas.

Donner les formes mésomères du carbonate si il en a.

## Exercice 3 : Carbocations

Un carbocation est une espèce chargée positivement dans laquelle un atome de carbone porte une lacune électronique.

Ecrire les formes mésomères limites des carbocations suivants :



#### Exercice 4 : Force des acides organiques

La force du caractère acide des acides organiques RCOOH est due à la plus ou moins grande facilité avec laquelle l'hydrogène du groupe fonctionnel peut se séparer de la molécule sous la forme de l'ion  $\text{H}^+$ , suite à l'ionisation de la liaison O – H. Comment expliquer que l'acide monochloracétique  $\text{ClCH}_2 - \text{COOH}$  est plus fort que l'acide acétique  $\text{CH}_3 - \text{COOH}$  ? Peut-on, sur la même base de raisonnement, prévoir si l'acide propionique  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$  est plus fort ou moins fort que l'acide acétique ?

# TD de Chimie Générale – N°5 – Chimie organique (2)

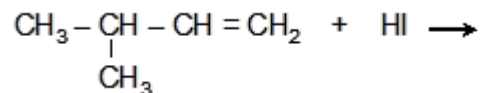
## Exercice 1 : Nomenclature

Ecrire les formules semi-développées des produits suivants :

- 1) para-méthoxy-phénol
- 2) hex-1-ène-3-ol
- 3) 3-méthyl-oct-2-ène
- 4) 3-méthylbutanal
- 5) 2-propylbut-2-ène-1-ol
- 6) chloroéthane
- 7) penta-2,4-diène
- 8) 1-éthoxyprop-1-ène
- 9) but-2-yne-1,4-diol
- 10) 1,5-dibromo-4-méthylpent-2-ène
- 11) 3,3-diméthylcyclopentan-1-ol
- 12) méthoxyéthane
- 13) acide 3-éthylbut-3-énoïque
- 14) propanone
- 15) acide benzoïque

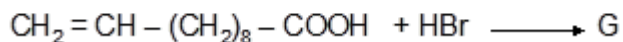
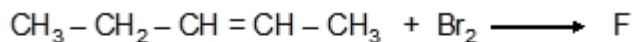
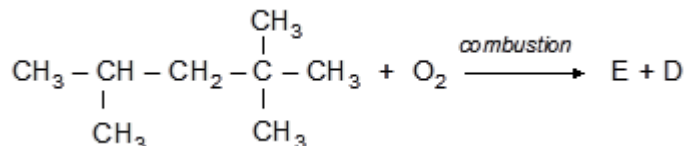
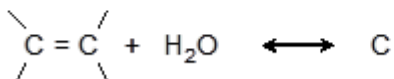
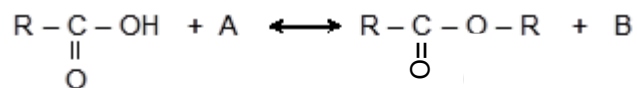
## Exercice 2 : Prédiction de réactions

1) Préciser les deux produits de la réaction :



Un des produits est majoritaire, lequel ? Justifier.

2) Compléter les réactions suivantes et donner le nom des fonctions engagées dans ces réactions.



### Exercice 3 : Détermination d'une formule semi-développée

L'addition d'une mole de HBr par mole d'alcène fournit un monobromoalcane dans lequel le pourcentage massique de brome est égal à 58,32.

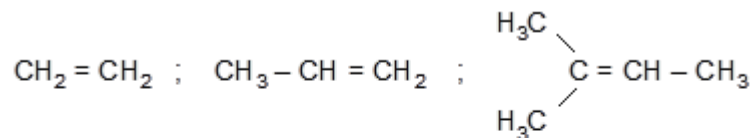
- Quelle est la formule brute de l'alcène ?
- Quelles sont les formules semi-développées possibles ?
- L'hydratation de l'alcène fournit un alcool tertiaire. Quel alcène doit-on retenir ? Quel est son nom ?

Données :

$M(\text{Br})=79,9 \text{ g/mol}$  ;  $M(\text{C})=12,01 \text{ g/mol}$  ;  $M(\text{H})= 1,008 \text{ g/mol}$

### Exercice 4 : Hydratation des alcènes

a) Préciser les formules semi-développées des alcools obtenus par hydratation des alcènes suivants :



b) Préciser dans chaque cas le carbocation formé. Envisager un classement justifié par ordre de stabilité croissante.

### Exercice 5 : Nucléophilie et électrophilie

Quelles sont dans la liste suivante, les espèces nucléophiles, les espèces électrophiles et celles qui ne sont ni nucléophiles, ni électrophiles?

- |                                       |                                     |                                                  |                      |
|---------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------|
| a) $\text{NH}_3$                      | d) $\text{HC}\equiv\text{C}^-$      | g) $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$            | j) $\text{SH}^-$     |
| b) $\text{NH}_4^+$                    | e) $\text{H}^+$                     | h) $\text{H}_3\text{C} - \text{O} - \text{CH}_3$ | k) $\text{NH}_2^-$   |
| c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ | f) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ | i) $\text{H}_2\text{O}$                          | l) $\text{AlCl}_4^-$ |